



Universitat Ramon Llull

TESIS DOCTORAL

Título	Síntesis de oligómeros, macrociclos y polímeros derivados del 2,2'-bipirrol
Realizada por	Gonzalo Anguera Pujadas
en el Centro	IQS school of Engineering
y en el Departamento de	Química Orgánica
Dirigida por	Dr. David Sánchez García Dr. José Ignacio Borrell Bilbao

A Maria,

Por no dejar nunca de apoyarme y de quererme

A mi familia y amigos,

Gracias por vuestro apoyo incondicional y vuestra amistad

"The night is darkest just before the dawn.

And I promise you, the dawn is coming."

Harvey Dent, The Dark Knight (2008)

Igor: *Dr. Frankenstein...*

Dr. Frankenstein: *"Fronkensteen."*

Igor: *You're putting me on.*

Dr. Frankenstein: *No, it's pronounced "Fronkensteen."*

Igor: *Do you also say "Froaderick"?*

Dr. Frankenstein: *No... "Frederick."*

Igor: *Well, why isn't it "Froaderick Fronkensteen"?*

Dr. Frankenstein: *It isn't; it's "Frederick Fronkensteen."*

Igor: *I see.*

Dr. Frankenstein: *You must be Igor.*

Igor: *No, it's pronounced "eye-gor."*

Dr. Frankenstein: *But they told me it was "ee-gor."*

Igor: *Well, they were wrong then, weren't they?*

The Young Frankenstein (1974), <https://www.youtube.com/watch?v=nxxSIX3fmmo>

Índice

Agradecimientos.....	15
Resum.....	17
Resumen	19
Summary	21
Índice de figuras	23
Índice de tablas.....	33
Abreviaturas.....	35
1. Introducción.....	41
1.1. El pirrol	41
1.2. 2,2'-Bipirroles	42
1.2.1. Síntesis del 2,2'-bipirrol.....	43
1.2.1.1. Descubrimiento del 2,2'-bipirrol y primeras síntesis	43
1.2.1.2. Descubrimiento de la safirina y síntesis de 2,2'-bipirroles asimétricos	46
1.2.1.3. Optimización de la síntesis y funcionalización de 2,2'-bipirroles.....	49
1.3. Aplicaciones de los 2,2'-bipirroles en sistemas sintéticos: macrociclos y polímeros .	53
1.3.1. Los 2,2'-bipirroles en sistemas macrocíclicos	53
1.3.1.1. Porficeno	53
1.3.1.2. Pentaфирinas: Safirina	54
1.3.1.3. Hexaфирinas.....	56
1.3.1.4. Heptaфирinas	59
1.3.1.5. Octaфирinas	60
1.3.1.6. Porphirinas expandidas con más de 8 pirroles.....	61
1.3.1.7. 2,2'-bipirroles en macrociclos no conjugados.....	63
1.3.2. Los 2,2'-bipirroles en polímeros conjugados	65
1.3.2.1. Introducción	65
1.3.2.2. Polímeros con 2,2'-bipirrol.....	67
1.4. Objetivos.....	69
1.5. Bibliografía	70

2. Derivatización del 2,2'-bipirrol	79
2.1. Introducción	79
2.2. Síntesis de los 2,2'-bipirroles BP01-6 y bromación	83
2.3. Síntesis de derivados del 2,2'-bipirrol mediante reacciones de química organometálica	85
2.4. Estudio de las propiedades fotofísicas de los compuestos BP01.X - BP04.X	87
2.4.1. Estudio de absorción UV-vis y fluorescencia de BP01.X - BP04.X	88
2.4.2. Estudio electroquímico de BP01-2, BP01.1-4, BP02.1-2 y BP02.5-6	91
2.4.3. Estudio de la estabilidad térmica de los bipirroles BP01, BP02, BP01.1-3, BP02.1-2 y BP02.5-6 mediante análisis termogravimétrico (TGA)	93
2.4.4. Estudio difracción de rayos X de los compuestos B01-2, BP01.1-2 y BP02.1-2 ..	95
2.5. Trabajos futuros	97
2.6. Bibliografía	98
 3. Obtención del cuaterpirrol y de macrociclos derivados	 103
3.1. Introducción	103
3.2. Síntesis del cuaterpirrol.....	106
3.3. Formación de macrociclos derivados del cuaterpirrol.....	111
3.3.1. Obtención de macrociclos mediante la reacción de MacDonald.....	112
3.3.1.1. Síntesis de las [32]octafirinas(1.0.0.0.1.0.0.0) M01-2	112
3.3.1.2. Síntesis de la [24]hexafirina(1.0.1.0.0.0) M03 y de la heteroheptafirina M04	115
3.3.2. Síntesis de un porficeno expandido ([34]octafirina(2.0.0.0.2.0.0.0)) con la reacción de McMurry	122
3.3.3. Síntesis de macrociclos del cuaterpirrol mediante un acoplamiento oxidante	123
3.3.4. Obtención de derivados del ciclo[8]pirrol	127
3.3.4.1. Obtención de un ciclo[n]pirrol plano y sin sustituyentes con dos unidades de benzobipirrol en su estructura (CB01).....	127
3.3.4.2. Obtención de un tetrafenil ciclo[8]pirrol (CE01)	129
3.4. Trabajos futuros	133
3.5. Bibliografía	135

4. Obtención del sexipirrol y de macrociclos derivados	141
4.1. Introducción	141
4.2. Síntesis del sexipirrol SP01	142
4.3. Síntesis de un oligómero de seis unidades de pirrol y tiofeno (SPT01)	147
4.4. Síntesis de macrociclos derivados del sexipirrol	148
4.4.1. Síntesis de la [40]decafirina(1.0.0.0.1.0.0.0.0.0) MQSP01	150
4.4.2. Síntesis de la [48]dodecafirina(1.0.0.0.0.0.1.0.0.0.0.0) MSP01	153
4.4.3. Comparación octafirina C01 , decafirina MQSP01 y dodecafirina MSP01	157
4.4.4. Síntesis de ciclo[12]pirrol	159
4.5. Trabajos futuros	160
4.6. Bibliografía	162
 5. Síntesis de polímeros conjugados derivados del 2,2'-bipirrol.....	165
5.1. Introducción	165
5.1.1. Polímeros conjugados	165
5.1.2. Métodos de obtención de polímeros.....	167
5.2. Copolímeros con 2,2'-bipirrol en su estructura	168
5.2.1. Síntesis y caracterización de polímeros mediante el derivado dibromado del 2,2'-bipirrol y derivados diestannilados comerciales (Ruta A).....	171
5.2.2. Síntesis y caracterización de polímeros mediante la formación de un derivado diestannilado BP01.1Sn y posterior reacción con derivados dibromados (Ruta B)	177
5.2.2.1. Síntesis de derivados dibromados de grupos aceptores con cadenas alquílicas.....	178
5.2.2.2. Síntesis de un derivado diestannilado derivado del 2,2'-bipirrol	179
5.2.2.3. Síntesis de polímeros con BP01.1Sn y derivados dibromados.....	183
5.2.3. Síntesis y caracterización de polímeros mediante acoplamiento oxidante de monómeros derivados del 2,2'-bipirrol dibromado (Ruta C).....	186
5.2.4. Síntesis y caracterización electroquímica de polímeros mediante la polimerización de monómeros derivados del 2,2'-bipirrol (Ruta D).....	191
5.2.4.1. Introducción a la síntesis de polímeros electroquímica.....	191

5.2.4.2.	Síntesis de monómeros para síntesis electroquímica	193
5.2.4.3.	Síntesis electroquímica.....	194
5.3.	Polímeros del 2,2'-bipirrol como sensores de fluoruro	197
5.3.1.	Introducción a los sensores poliméricos	197
5.3.2.	Estudio del comportamiento de polímeros bipirrícos frente a fluoruro.....	197
5.3.3.	Determinación de la selectividad aniónica de los polímeros.....	198
5.3.4.	Valoraciones con fluoruro	200
5.3.4.1.	Polímero PBO04 vs. monómero BP01.5	200
5.3.4.2.	Cálculo de las constantes de decaimiento del PBPO04 y BP01.5	203
5.4.	Trabajos futuros	205
5.5.	Bibliografía	206
6.	Experimental part.....	213
6.1.	Instrumentation	213
6.2.	Synthesis and Spectroscopy	216
6.2.1.	Synthesis of 4,4'-diaryl-2,2'-bipyrroles BP01 – BP06	216
6.2.2.	Synthesis of dibrominated 4,4'-diaryl-2,2'-bipyrroles BP01Br-BP05Br	220
6.2.3.	Synthesis of 2,2'-bipyrrole derivatives with Stille Coupling (BP01.X – BP05.X)	223
6.2.4.	Synthesis of 2,2'-bipyrrole derivatives with Suzuki Coupling (BP01.X – BP05.X)	232
6.2.4.1.	Method A.....	232
6.2.4.2.	Method B.....	236
6.2.5.	Synthesis of deprotected BP01.3 (BP01.3d)	238
6.2.6.	Absorption and fluorescence properties of BP01.X-BP02.X	239
6.2.7.	Absorption and fluorescence properties of BP03.X-BP05.X	240
6.2.8.	Synthesis of <i>p</i> -octyloxybenzaldehyde (160).....	241
6.2.9.	Synthesis of 3-methoxy-3-oxopropanoic acid (161)	242
6.2.10.	Synthesis of (E)-4-(4-(octyloxy)phenyl)but-3-en-2-one (156)	243
6.2.11.	Synthesis of (E)-methyl 3-(4-(octyloxy)phenyl)acrylate (155).....	244
6.2.12.	Synthesis of 4,4'-bis(3-methoxyphenyl)-1H,1'H-2,2'-bipyrrole (187)	245
6.2.13.	Synthesis of quaterpyrroles QP01-3	246
6.2.14.	Synthesis of diformylated quaterpyrrole QP01-3CHO	248

6.2.15.	Synthesis of diformylated bipyrrole (185).....	251
6.2.16.	Synthesis of 5,5'-(3,4-dihexylthiophene-2,5-diyl)bis(1H-pyrrole-2-carbaldehyde) (175)	252
6.2.17.	General procedure for the oxidative coupling of quaterpyrroles (C01-3)	253
6.2.18.	General procedure for MacDonald coupling of quaterpyrroles (M01-4)	256
6.2.19.	Synthesis of a stannylated pyrrole (206a-b)	259
6.2.20.	Synthesis of a room stable temperature quaterpyrrole (QPE01-2)	260
6.2.21.	Synthesis of a dibrominated quaterpyrrole (QPE01Br)	262
6.2.22.	Synthesis of sexipyrrole SP01 and SPT01	263
6.2.23.	Synthesis of a diformylated sexipyrrole (SP01CHO)	265
6.2.24.	Synthesis sexipyrrole macrocycles with MacDonald coupling (MQSP01 and MSP01)	266
6.2.25.	General methodology for obtaining polymers with oxidant coupling (PBPO01-4)	269
6.2.26.	Synthesis of polymers with Stille coupling of 5,5'-dibrominated-2,2'-bipyrrole (PBP01-4a-b)	272
6.2.27.	Synthesis of a dibrominated BP01.1 (BP01.1Br)	276
6.2.28.	Synthesis of a distannylated bipyrrole derivative (BP01.1Sn)	277
6.2.29.	Synthesis of polymers with BP01.1Sn and dibrominated derivatives (PBPT01-5)	278
6.3.	Voltamperometric studies.....	282
6.3.1.	Cyclic voltammetry of BP01	282
6.3.2.	Cyclic voltammetry of BP01.1	282
6.3.3.	Cyclic voltammetry of BP01.2	283
6.3.4.	Cyclic voltammetry of BP01.3	283
6.3.5.	Cyclic voltammetry of BP01.4	284
6.3.6.	Cyclic voltammetry of BP02	284
6.3.7.	Cyclic voltammetry BP02.1	285
6.3.8.	Cyclic voltammetry of BP02.2	285
6.3.9.	Cyclic voltammetry BP02.5	286
6.3.10.	Cyclic voltammetry of BP02.6	286
6.4.	GPC/SEC analysis of polymers.....	287
6.4.1.	GPC/SEC for PBPO01-4	287

6.4.2.	GPC/SEC for PBP01-4a	287
6.4.3.	GPC/SEC for PBP01-4b	288
6.4.4.	GPC/SEC for PBPT01-5	288
6.5.	X-Ray diffraction analyses	289
6.5.1.	Crystal data and structure refinement for BP01	289
6.5.2.	Crystal data and structure refinement for BP02	290
6.5.3.	Crystal data and structure refinement for BP01.1	291
6.5.4.	Crystal data and structure refinement for BP02.1	292
6.5.5.	Crystal data and structure refinement for BP01.2	293
6.5.6.	Crystal data and structure refinement for BP02.2	294
6.5.7.	Crystal data and structure refinement for BP03.2	295
6.5.8.	Crystal data and structure refinement for QP01	296
6.5.9.	Crystal data and structure refinement for QP02	297
6.5.10.	Crystal data and structure refinement for BP01.5	298
6.5.11.	Crystal data and structure refinement for M01	299
6.5.12.	Crystal data and structure refinement for C01	300
6.5.13.	Crystal data and structure refinement for BP01.6	301
6.6.	Bibliography	302
7.	Conclusiones	305
	Publicaciones, patentes y congresos	307

Agradecimientos

El presente trabajo se ha realizado en el laboratorio de Síntesis del departamento de Química Orgánica en el Instituto Química de Sarrià de la Universidad Ramón Llull, bajo la dirección del Dr. David Sánchez García y el Dr. José Ignacio Borrell Bilbao. Me gustaría agradecerles su enorme esfuerzo y dedicación durante estos años de realización de la tesis.

También me gustaría manifestar mi agradecimiento:

A Núria Ruiz y el Dr. Xavier Batllori en lo que se refiere al RMN, el IR y a los AEO que he realizado, que no son pocos, ni con la cantidad de veces que he tenido que repetirlos.

A Robert Texidó, Dr. Miguel Angel Lázaro, Dr. Victor Ramos y al Dr. Salvador Borrós del GEMAT, por todos esos análisis y tiempo que os he robado para desarrollar la tesis, os agradezco que siempre hayáis tenido un momento para resolver mis dudas y ayudarme.

Al Dr. Sergi Colominas y a la Dra. Magda Faijes y al departamento de química inorgánica y de Bioquímica, por el uso y disfrute de los espectrofotómetros y fluorímetros que he ido usando durante todo el doctorado, y por las ayudas que se me han dado cuando tenía problemas con ellos.

Al Dr. Eduard Serra por su ayuda en la rápida realización de los análisis termogravimétricos, y por permitirme recuperar la muestra siempre que lo he necesitado.

Al Dr. Brice Kauffmann de la Universidad de Bordeaux, sin su ayuda no habiésemos tenido las estructuras cristalinas, muchísimas gracias.

A Robert Texidó, Dr. Miguel Angel Lázaro, Dr. Victor Ramos y al Dr. Salvador Borrós del GEMAT, por todos esos análisis y tiempo que os he robado para desarrollar la tesis, os agradezco que siempre hayáis tenido un momento para resolver mis dudas y ayudarme.

A toda la gente del laboratorio de Síntesis con la que he coincidido durante la tesis y me han ayudado tanto anímicamente como con problemas de la química cotidiana: Maria, Raimon, Marta, Xavi, Albert, Alex, Eli, Marc, Jordi, Raul, Alba, Ana, Gabi y las “ercrosinas” Gemma, Maia y Montse. Especialmente me gustaría agradecer a Joan Matarín y a Robert Deulofeu por su trabajo realizado que ha tenido que ver con mi tesis doctoral, vuestra ayuda ha sido muy importante.

Títol: Síntesi d'oligòmers, macrocicles y polímers derivats del 2,2'-bipirrole.

Resum

En aquest treball s'ha desenvolupat la química dels 2,2'-bipirroles. En aquest sentit, s'ha obtingut el derivat 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrole per un tractament del 2,2'-bipirrole amb *N*-bromosuccinimida. La aplicació de reaccions de química organometàlica, com les reaccions de Suzuki o Stille, ha permès l'obtenció d'oligòmers del 2,2'-bipirrole, els quals presenten propietats òptiques per la seva aplicació en optoelectrònica.

La química del pal·ladi aplicada al 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrole ha permès l'obtenció del primer quaterpirrole estable per a síntesis de macrocicles, entre els que es destaquen les porfirines esteses com la hexafirina, la heptafirina, la octafirina y també els ciclo[8]pirroles.

Seguint el mateix esquema també s'ha obtingut el primer sexipirrole estable per a síntesis de macrocicles. El sexipirrole s'ha obtingut mitjançant la reacció de Suzuki de un quaterpirrole dibromat estable a temperatura ambient amb un derivat borònic del pirrole. Aquest producte ha permès la obtenció de les primers porfirines esteses que contenen el sexipirrol a la seva estructura macrocíclica, aconseguint macrocicles de 10 y 12 unitats de pirrole.

Amb la química desenvolupada per a l'obtenció de oligòmers y macrocicles derivats del pirrole, s'han pogut obtenir diversos polímers conjugats amb reaccions d'acoblament organometàl·lic del 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrole, o mitjançant una polimerització oxidant o electroquímica d'oligòmers del 2,2'-bipirrole. S'ha observat que els polímers presenten selectivitat en front del anió fluorur, observant-se un canvi de color y una disminució en la fluorescència.

Paraules clau: 2,2'-bipirrole, 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrole, Stille, Suzuki, macrocicles, polímers, porfirines esteses, quaterpirrole, sexipirrole, polímers conjugats, fluorur.

Título: Síntesis de oligómeros, macrociclos y polímeros derivados del 2,2'-bipirrol.

Resumen

En el presente trabajo se ha desarrollado la química de los 2,2'-bipirroles. Para ello se ha obtenido el derivado 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol mediante el tratamiento del 2,2'-bipirrol con *N*-bromosuccinimida. La aplicación de reacciones de química organometálica como Suzuki y Stille ha permitido la obtención de diversos oligómeros del 2,2'-bipirrol, los cuales presentan propiedades ópticas para su aplicación en optoelectrónica.

La química del paladio aplicada al 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol ha permitido la obtención del primer cuaterpirrol estable para síntesis de macrociclos, entre los que cabe destacar las porfirinas expandidas tales como la hexafirina, heptafirina u octafirina, y también los ciclo[8]pirroles.

Con el mismo esquema se ha obtenido también el primer sexipirrol estable para síntesis de macrociclos. El sexipirrol se ha obtenido mediante la reacción de Suzuki de un cuaterpirrol dibromado, estable a temperatura ambiente, con un derivado borónico del pirrol. Éste producto ha permitido la obtención de las primeras porfirinas expandidas que contienen el sexipirrol en su estructura macrocíclica, consiguiendo macrociclos de 10 y 12 unidades de pirrol.

La química desarrollada para la obtención de oligómeros y macrociclos del pirrol ha permitido también la obtención de diversos polímeros conjugados a partir de reacciones de acoplamiento organometálico del 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol, o mediante una polimerización oxidante o electroquímica de oligómeros del 2,2'-bipirrol. Se ha observado que los polímeros presentan selectividad frente al anión fluoruro, observándose un cambio de color y un decaimiento en la fluorescencia.

Palabras clave: 2,2'-bipirrol, 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol, Stille, Suzuki, macrociclos, polímeros, porfirinas expandidas, cuaterpirrol, sexipirrol, polímeros conjugados, fluoruro.

Title: Synthesis of oligomers, macrocycles and polymers derived from 2,2'-bipyrroles.

Summary

In this work, the chemistry of a new family of 2,2'-bipyrroles has been developed. For this purpose a 5,5'-dibrominated-2,2'-bipyrrole has been prepared by treating 2,2'-bipyrrole with *N*-bromosuccinimide. The use of organometallic reactions such as Suzuki or Stille has allowed to achieve a new family of 2,2'-bipyrrole oligomers with interesting optical properties for optoelectronics.

This methodology has allowed the preparation of the first stable quaterpyrrole. This new compound have given access to the synthesis of new macrocycles, including expanded porphyrins such as hexaphyrins, heptaphyrins, octaphyrins or cyclo[8]pyrroles.

The first stable sexipyrrole for macrocycle synthesis has been obtained. Sexipyrrole has been prepared using the Suzuki reaction of a dibrominated quaterpyrrole with a pyrrole boronic derivative. This sexipyrrole has allowed the preparation of the first expanded porphyrins using sexipyrrole as a starting material. The synthesis of decaphyrin and dodecaphyrin has been achieved.

The same chemistry developed for the preparation of oligomers and macrocycles has allowed the preparation of several 2,2'-bipyrrole conjugated polymers by means of organometallic coupling of 5,5'-dibrominated-2,2'-bipyrrole, or with oxidant or electrochemical polymerization of 2,2'-bipyrrole oligomers. It has been observed that some of these polymers acts as fluoride sensors.

Keywords: 2,2'-bipyrrole, 5,5'-dibrominated-2,2'-bipyrrole, Stille, Suzuki, macrocycles, polymers, expanded porphyrins, quaterpyrrole, sexipyrrole, conjugated polymers, fluoride.

Índice de figuras

Figura 1-1: Productos naturales con el pirrol en su estructura.	41
Figura 1-2: Porfirinoides sintéticos.	42
Figura 1-3: 2,2'-bipirrol (9).	42
Figura 1-4: Primera obtención de un 2,2'-bipirrol	43
Figura 1-5: Intento de síntesis de 14	43
Figura 1-6: Acoplamiento de Ullmann en la síntesis de 16	44
Figura 1-7: Síntesis de la Prodigiosina 19	44
Figura 1-8: Deshidrogenación de 2,2'-pirrolidinpirrol 22 para la obtención del 2,2'-bipirrol.....	44
Figura 1-9: Obtención del 2,2'-bipirrol 17 de partida para la obtención de la prodigiosina.	45
Figura 1-10: Síntesis de la 2,2'-(1-pirrolinil)-pirrol por la reacción de Vilsmeier-Haack.	45
Figura 1-11: Acoplamiento de Ullmann para el derivado iodado del pirrol 29	45
Figura 1-12: Saponificación y descarboxilación del tetraéster del 2,2'-bipirrol 30	46
Figura 1-13: Síntesis del 2,2'-bipirrol con 32	46
Figura 1-14: Síntesis de la safirina 35	47
Figura 1-15: Formación alternativa de 33	48
Figura 1-16: Síntesis de 2,2'-bipirroles asimétricos	48
Figura 1-17: Estrategias sintéticas para la obtención del derivado diformilado del 2,2'-bipirrol para la síntesis de porfíricos.	49
Figura 1-18: Síntesis del bipirrol 56 para la obtención del porfírico.	50
Figura 1-19: Síntesis con variante no descarboxilativa.	50
Figura 1-20: Síntesis de pirroles a partir de aldehídos.....	51
Figura 1-21: Síntesis de 2,2'-bipirroles.....	51
Figura 1-22: Síntesis del 2,2'-bipirrol 76	52
Figura 1-23: Síntesis de 2,2'-bipirroles por la metodología “one-pot”	52
Figura 1-24: Mecanismo de formación del derivado del pirrol estannilado propuesto	53
Figura 1-25: Síntesis del porfírico 6	54
Figura 1-26: Síntesis de la safirina 93	55
Figura 1-27: Heterosafirinas.....	56
Figura 1-28: Síntesis de la Rubirina 98	56

Figura 1-29: Síntesis de las heterorubirinas 100	57
Figura 1-30: Síntesis de la hexafirina 103	57
Figura 1-31: Síntesis de la hexafirina 105	58
Figura 1-32: Síntesis del ciclo[6]pirrol 107	58
Figura 1-33: Síntesis del complejo con uranio del ciclo[6]pirrol (110)	59
Figura 1-34: Síntesis de la heptafirina 112	59
Figura 1-35: Síntesis del ciclo[7]pirrol 108	60
Figura 1-36: Síntesis de la octafirina 114	60
Figura 1-37: Síntesis del ciclo[8]pirrol 109	61
Figura 1-38: Ciclo[6]pirrol[3]tiofeno 115	62
Figura 1-39: Síntesis de la Turcasarina 117	62
Figura 1-40: Síntesis de la dodecafirina (119) y la hexadecafirina (120) .	63
Figura 1-41: Calix[4]pirrol 121 y 2,2-bipirrol[2]catenano 122	64
Figura 1-42: Síntesis de calix[n]bipirroles 124 y 125 (n = 3 o 4)	64
Figura 1-43: Síntesis de 2,2'-bipirrol[2]catenano 122	65
Figura 1-44: Cronología de la evolución de los polímeros conjugados	66
Figura 1-45: Síntesis de un polinaftobipirrol 130	67
Figura 1-46: Síntesis de un polinaftobipirrol 133 regioselectivo .	67
Figura 1-47: Síntesis de un politienobipirrol 137	68
Figura 2-1: Síntesis del 2,2'-bipirrol	79
Figura 2-2: Análisis retrosintético de derivados 2,2'-bipirrol	79
Figura 2-3: Síntesis de derivado bromado con NBS a -78 °C	80
Figura 2-4: Reacción tipo acoplamiento organometálico	80
Figura 2-5: Ejemplo reacción de Suzuki	81
Figura 2-6: Mecanismo de la reacción de Suzuki	81
Figura 2-7: Ejemplo reacción de Stille	82
Figura 2-8: Mecanismo de la reacción de Stille	82
Figura 2-9: Estructura del bipirrol 142 y 143	82
Figura 2-10: Síntesis de 2,2'-bipirroles BP01-BP06 con la metodología descrita	83
Figura 2-11: Síntesis del cinamato 155 y de la enona 156	83

Figura 2-12: Síntesis de derivados dibromados de los 2,2'-bipirroles BP01Br-BP05Br con NBS en THF.	84
Figura 2-13: Obtención de los 2,2'-bipirroles BP01.1-4 , BP02.1-2 , BP02.5-6 , BP03.1-4 , BP04.1-2 , y BP04.5-6	86
Figura 2-14: Absorción normalizada para los compuestos BP01.1-2 , BP02.1-2 en CHCl ₃	89
Figura 2-15: Compuestos BP01 , BP01.1-3 , BP02 , BP02.1-2 , BP02.5-6 en DCM, con luz visible y a 366 nm en CHCl ₃	89
Figura 2-16: Absorción normalizada para los compuestos BP01.3-4 , BP02.5-6 en CHCl ₃	90
Figura 2-17: Voltamperometría cíclica para el compuesto BP01.1 a 20 mV/s en DCM, vs Fc/Fc ⁺	92
Figura 2-18: Análisis termogravimétrico (TGA) para los compuestos BP01 , BP02 , BP01.1-3 , BP02.1-2 , BP02.5-6	94
Figura 2-19: Estructuras cristalinas de BP01 (170,73 °) y de BP02 (164,89 °).	95
Figura 2-20: Estructuras cristalinas BP01.1 (180 °) y BP02.1 (180 °).	95
Figura 2-21: Estructuras cristalinas BP01.2 (180 °) y BP02.2 (180 °).	96
Figura 2-22: Celda BP01.2 y BP02.2	96
Figura 2-23: Síntesis propuesta de diada doble con fullereno de BP01.1	97
Figura 3-1: Síntesis para la formación del cuaterpirrol 173	105
Figura 3-2: Síntesis del cuaterpirrol 175	106
Figura 3-3: Síntesis del ciclo[8]pirrol 109	107
Figura 3-4: Síntesis de la hexafirina 105 descrita.....	107
Figura 3-5: Síntesis de la octafirina 114	108
Figura 3-6: Análisis retrosintético del cuaterpirrol.	108
Figura 3-7: Síntesis de QP01-3 mediante la reacción de Suzuki.	109
Figura 3-8: ¹ H-RMN de QP01	110
Figura 3-9: Absorción y fluorescencia de QP01 (a) y QP02 (b) en CHCl ₃	111
Figura 3-10: Estructura cristalina de QP01 y QP02	111
Figura 3-11: Angulo de torsión para QP01 (169,15 °) y QP02 (169,10 °).	112
Figura 3-12: Celda de QP01 , vista superior (izquierda) y lateral (derecha).	112
Figura 3-13: Celda QP02 , vista superior (izquierda) y lateral (derecha).	113
Figura 3-14: Análisis retrosintético de macrociclos del cuaterpirrol.	113
Figura 3-15: Condensación de MacDonald de tipo 2+2.	114

Figura 3-16: Análisis retrosintético de la octafirina.	115
Figura 3-17: Formilación de Vilsmeier-Haack para los cuaterpirroles QP01 y QP03	115
Figura 3-18: Síntesis de las octafirinas M01-2 por la condensación de MacDonald del cuaterpirrol QP01 o QP03 con el derivado diformilado QP01CHO o QP03CHO	116
Figura 3-19: Vista superior de la estructura cristalina de M01	116
Figura 3-20: Vista lateral de la estructura cristalina de la octafirina M01	117
Figura 3-21: Vista frontal (Izquierda) y lateral (derecha) de la octafirina M01 . Ésteres, fenilos e hidrógenos han sido omitidos por claridad.	117
Figura 3-22: Síntesis de la hexafirina M03 y de la heteroheptafirina M04	118
Figura 3-23: Bipirrol 185 y tienodipirrol 186	118
Figura 3-24: Síntesis de bipirrol diformilado 185	119
Figura 3-25: Síntesis del 186 mediante la reacción de Suzuki y la formilación de Vilsmeier-Haack.	119
Figura 3-26: Conjugación para la hexafirina M03	120
Figura 3-27: Espectros de absorción UV-vis de M03 y M03·2HCl en CHCl_3	120
Figura 3-28: Espectros de absorción UV-vis de M04 y M04·2HCl en CHCl_3	121
Figura 3-29: Vista superior y lateral del cálculo de M04 (izquierda) y M04·H₂SO₄ (derecha). .	122
Figura 3-30: Comparación ^1H -RMN de M04 , M04·2HCl y M04·H₂SO₄ en CDCl_3	123
Figura 3-31: Conjugación macrociclo M04	123
Figura 3-32: Síntesis del porficeno por acoplamiento de McMurry del 2,2'-bipirrol diformilado 56	124
Figura 3-33: Reacción propuesta para la obtención de un porficeno expandido MM01	124
Figura 3-34: Síntesis del ciclo[8]pirrol 192	125
Figura 3-35: Análisis retrosintético del ciclo[8]pirrol 179	126
Figura 3-36: Síntesis del ciclo[8]pirrol C01 a partir de un cuaterpirrol.	126
Figura 3-37: ^1H -RMN para el ciclo[8]pirrol C01	127
Figura 3-38: Conjugación para el ciclo[8]pirrol C01	127
Figura 3-39: Espectro de absorción UV-vis para el ciclo[8]pirrol C01 en CHCl_3	128
Figura 3-40: Espectro de absorción UV-vis para el ciclo[8]pirrol C02 en CHCl_3	128
Figura 3-41: Vista frontal y lateral de la estructura cristalina para el ciclo[8]pirrol C01	129
Figura 3-42: Ciclobenzopirrol CB01 propuesto al tratar C02 con condiciones de McMurry. ...	130

Figura 3-43: Comparación espectro de absorción UV-vis del C02 con el crudo de reacción de McMurry en CHCl_3	130
Figura 3-44: Eliminación de los ésteres por tratamiento a reflujo de C03 con TFA- CHCl_3 (1-1).131	
Figura 3-45: ^1H -RMN del producto CE01 en CDCl_3	132
Figura 3-46: Análisis termogravimétrico (TGA) del producto C03	132
Figura 3-47: Comparación espectro UV-vis de C01 y CE01 , en CHCl_3	133
Figura 3-48: Optimización CE01	134
Figura 3-49: Propuestas de porfirinas expandidas derivadas del cuaterpirrol.....	135
Figura 3-50: Propuesta de formación de un ciclobenzobipirrol con cadenas solubilizantes en <i>para</i> del fenilo en la posición 4,4'.	136
Figura 3-51: Síntesis de un benzobipirrol con cadenas solubilizantes.....	136
Figura 4-1: Síntesis de penta- y sexipirroles	141
Figura 4-2: Análisis retrosintético del sexipirrol.	142
Figura 4-3: Análisis retrosintético del sexipirrol.	143
Figura 4-4: Tratamiento del cuaterpirrol QP01 con NBS a 0 °C.	143
Figura 4-5: Síntesis de los cuaterpirroles QPE01-2	144
Figura 4-6: Formación del derivado dibromado del cuaterpirrol (QPE01Br).	145
Figura 4-7: Síntesis del sexipirrol SP01	145
Figura 4-8: ^1H -RMN del sexipirrol SP01 en CHCl_3	146
Figura 4-9: Espectro de absorción UV-vis y fluorescencia del sexipirrol SP01 en CHCl_3	146
Figura 4-10: Síntesis de SPT01 desde BP01.1	147
Figura 4-11: Espectro de UV-vis y fluorescencia de SPT01 en CHCl_3	148
Figura 4-12: Síntesis propuestas para los macrociclos derivados del sexipirrol SP01 y SPT01 .149	
Figura 4-13: Síntesis de derivados diformilados de SP01CHO y SPT01CHO	149
Figura 4-14: Síntesis de la decafirina MQSP01	150
Figura 4-15: Evolución del ^1H -RMN de la decafirina MQSP01 a temperatura variable entre 0 – 9 ppm, en d_6 -DMSO.....	151
Figura 4-16: ^1H -RMN de la decafirina MQSP01 a 110 °C en d_6 -DMSO.	152
Figura 4-17: Espectro de absorción UV-vis de la decafirina MQSP01 en CHCl_3	152
Figura 4-18: a) Espectro de absorción normalizado para MQSP01 , con HCl y con H_2SO_4 en CHCl_3 . b) MQSP01 en CHCl_3 , en CHCl_3 con HCl y en CHCl_3 con H_2SO_4	153
Figura 4-19: Síntesis de la dodecafirina MSP01	153

Figura 4-20: Evolución del ^1H -RMN de la dodecafirina MSP01 a temperatura variable entre 0 – 13 ppm, en d_6 -DMSO.....	154
Figura 4-21: ^1H -RMN de la dodecafirina MSP01 a 80 °C, en d_6 -DMSO.....	155
Figura 4-22: Espectro de UV-vis de la dodecafirina MSP01 en CHCl_3	155
Figura 4-23: a) Espectro de absorción normalizado para MSP01 , con HCl y con H_2SO_4 en CHCl_3 . b) MSP01 en CHCl_3 , en CHCl_3 con HCl y en CHCl_3 con H_2SO_4	156
Figura 4-24: a) Espectro de UV-vis normalizado de MSP01 en DMSO y CHCl_3 . b) MSP01 en DMSO, metanol, acetona, THF, DCM, cloroformo, éter etílico y ciclohexano	157
Figura 4-25: Comparación espectro de absorción M01 , MQSP01 y MSP01	157
Figura 4-26: Conjugación de M01 , MQSP01 y MSP01	158
Figura 4-27: Síntesis propuesta para la formación de un ciclo[12].	159
Figura 4-28: Propuesta de síntesis del octapirrol.	160
Figura 4-29: Productos propuestos para la obtención de nuevas porfirinas expandidas con el sexipirrol.....	161
Figura 4-30: Propuesta de dodecafirina mixta.....	161
Figura 5-1: Aplicaciones de polímeros conjugados a LEDs, placas solares flexibles y pantallas flexibles.	165
Figura 5-2: Estructuras de PEDOT:PSS , P3HT y PCDTBT	165
Figura 5-3: Síntesis de polímeros derivados del 2,2'-bipirrol	166
Figura 5-4: Síntesis de un copolímero de biimidazol por Reacción de Suzuki	167
Figura 5-5: Síntesis de un polímero del tienodipirrol por acoplamiento oxidante.....	167
Figura 5-6: Esquema de formación de polímeros a partir del 2,2'-bipirrol.	169
Figura 5-7: Propuesta de síntesis de polímeros mediante acoplamiento de Stille del derivado dibromado del 2,2'-bipirrol con un derivado diestannilado comercial.	169
Figura 5-8: Formación de un polímero con nexos de tiofeno.....	170
Figura 5-9: Modos de obtener polímeros a partir del 2,2'-bipirrol.....	171
Figura 5-10: Síntesis de polímeros conjugados por reacción de Stille entre el derivado diestannilado comercial del tiofeno (229) y el 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol (BP01Br o BP04Br) por calefacción tradicional.....	172
Figura 5-11: ^1H -RMN del polímero PBP01a después de realizar la purificación por Soxhlet, en CDCl_3	172
Figura 5-12: ^1H -RMN del polímero PBP01a sintetizado por calefacción con MW, en CDCl_3	173

Figura 5-13: Síntesis de polímeros conjugados PBP01-4a-b con el 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol con derivados diestannilados comerciales 229 - 232 .	174
Figura 5-14: Polímeros conjugados PBP01-4a en la luz visible y a 366 nm en THF.	174
Figura 5-15: Espectro absorción UV-vis normalizado polímeros conjugados PBP01-4a , en CHCl ₃ .	175
Figura 5-16: Carbazol, benzotiadiazol, quinoxalina y fluoreno.	177
Figura 5-17: Síntesis de 2,2'-bipirroles con cadenas solubilizantes en <i>para</i> de los 4,4'-fenilos.	177
Figura 5-18: Alquilación de 243 con NaH y bromuro de octilo para formar 244 .	178
Figura 5-19: Reducción del benzotiadiazol con NaBH ₄ y CoCl ₂ , y formación de la quinoxalina 245 .	178
Figura 5-20: Síntesis de 264 .	179
Figura 5-21: Bromación de BP01.1 con NBS, para rendir BP01.1Br .	179
Figura 5-22: Estannilación del tienobipirrol.	180
Figura 5-23: Formación de un derivado estannilado por transferencia de estaño.	180
Figura 5-24: Síntesis del derivado diestannilado BP01.1Sn .	181
Figura 5-25: ¹ H-RMN del crudo de reacción de la formación de BP01.1 .	181
Figura 5-26: Síntesis de BP01.6 .	182
Figura 5-27: Vista frontal y lateral de la estructura cristalina BP01.6 . Hidrógenos omitidos por claridad.	182
Figura 5-28: Síntesis de polímeros conjugados PBPT01-5 con el derivado diestannilado BP01.1Sn y los derivados dibromados 140, 241, 242, 244 y 248 .	183
Figura 5-29: Polímeros PBPT01, PBPT02, PBPT04, PBPT05 y PBPT03 a luz visible y bajo la luz a 366 nm, en THF.	183
Figura 5-30: Espectro de absorción UV-vis normalizado de los polímeros PBPT01-5 , en CHCl ₃ .	184
Figura 5-31: Derivados del 2,2'-bipirrol, BP01.1, QP01, QPE02 .	186
Figura 5-32: Síntesis de polímeros PBPO01-3 mediante acoplamiento oxidante con FeCl ₃ .	187
Figura 5-33: Síntesis del producto BP01.5 por reacción de Stille del derivado dibromado del 2,2'-bipirrol y 259 .	187
Figura 5-34: Vista superior y lateral (fenilos y ésteres coloreados en blanco) de la estructura cristalina de BP01.5 .	188

Figura 5-35: Polímero PBPO01 , PBPO04 y PBPO03 a la luz visible y bajo la lámpara de 366 nm, en THF.	188
Figura 5-36: Espectro de absorción UV-vis normalizado para polímeros PBPO01 y PBPO03-4 , en CHCl ₃	189
Figura 5-37: Celda electroquímica con sistema de 3 electrodos.	192
Figura 5-38: Monómeros BP01.1 , QP01 , BP01.5 , BP05.1 , QP03 y BP05.2	193
Figura 5-39: Síntesis de BP01.7 y BP05.3	193
Figura 5-40: Síntesis del derivado borónico 260	194
Figura 5-41: Polimerización electroquímica de los monómeros BP01.1 y BP01.5	194
Figura 5-42: CV para la polimerización de BP01.1 , para formar PBPE01	195
Figura 5-43: CV para la polimerización de BP01.5 , para formar PBPE02	195
Figura 5-44: Films obtenidos del polímero PBPE01 y PBPE02	196
Figura 5-45: Escala de conductividad.	196
Figura 5-46: Polímeros PBP01a , PBPT02 , PBPT03 y PBPO04 con aniones H ₂ PO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , I ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ y sin anión, con luz visible y a 366 nm.	199
Figura 5-47: Monómeros BP01.1 y BP01.5 con aniones H ₂ PO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , I ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ y sin anión, con luz visible y a 366 nm.	199
Figura 5-48: Polímero PBPO04	200
Figura 5-49: Equilibrio polímero con F ⁻	200
Figura 5-50: Cambio de la absorción del polímero PBPO04 al añadir Bu ₄ NF.	201
Figura 5-51: Cambio de la fluorescencia del polímero PBPO04 al añadir Bu ₄ NF.	201
Figura 5-52: Variación de la fluorescencia del polímero PBPO04 en el punto isosbético a 396 nm en función del Bu ₄ NF añadido.	202
Figura 5-53: Cambio de la absorción del monómero BP01.5 al añadir Bu ₄ NF.	202
Figura 5-54: Cambio de la fluorescencia del monómero BP01.5 al añadir Bu ₄ NF.	203
Figura 5-55: Ecuación de Stern-Volmer.	203
Figura 5-56: Gráfico de Stern-Volmer para el polímero PBPO04 y el monómero BP01.5	203
Figura 5-57: Bipirrol BP03 , oligómero BP01.7 y propuesta de oligómero de bipirrol 263	205
Figure 6-1: Cyclic voltammetry of BP01 at 20 mv/s.	282
Figure 6-2: Cyclic voltammetry of BP01.1 at 20 mv/s.	282
Figure 6-3: Cyclic voltammetry of BP01.2 at 20 mv/s.	283
Figure 6-4: Cyclic voltammetry of BP01.3 at 20 mv/s.	283

Figure 6-5: Cyclic voltammetry of BP01.4 at 20 mv/s.....	284
Figure 6-6: Cyclic voltammetry of BP02 at 20 mv/s.....	284
Figure 6-7: Cyclic voltammetry of BP02.1 at 20 mv/s.....	285
Figure 6-8: Cyclic voltammetry of BP02.2 at 20 mv/s.....	285
Figure 6-9: Cyclic voltammetry of BP02.5 at 20 mv/s.....	286
Figure 6-10: Cyclic voltammetry of BP02.6 at 20 mv/s.....	286
Figure 6-11: GPC/SEC for PBPO01-4	287
Figure 6-12: GPC/SEC for PBP01-4a	287
Figure 6-13: GPC/SEC for PBPO1-4b	288
Figure 6-14: GPC/SEC for PBPT01-5	288

Índice de tablas

Tabla 2-1: Condiciones de reacción para Suzuki, Stille y Sonogashira.....	80
Tabla 2-2: Resumen productos obtenidos por Stille y Suzuki para los 2,2'-bipirroles.....	87
Tabla 2-3: Absorción y fluorescencia de los productos BP01-2 , BP01.1-4 , BP02.1-2 y BP02.5-6	88
Tabla 2-4: Comparación máximos absorción para compuestos con (B) y sin (A) cadenas octílicas en <i>para</i> de los grupos fenilos en 4,4'.	90
Tabla 2-5: Comparación puntos de fusión para compuestos con (B) y sin (A) cadenas octílicas en <i>para</i> de los grupos fenilos en 4,4'.	91
Tabla 2-6: Primer potencial de oxidación (E_0^1) respecto Fc/Fc ⁺ , potencial de oxidación en el <i>onset</i> (E_0^{onset}) respecto Ag/Ag ⁺ para cálculo de E_g	93
Tabla 2-7: T_{d10} de productos BP01 , BP1.1-4 , BP02 , BP02.1-2 , BP02.5-6 determinado por TGA en N ₂	94
Tabla 5-1: Gama de color de diferentes politiofenos.	166
Tabla 5-2: Ventajas e inconvenientes de la polimerización química o electroquímica.	168
Tabla 5-3: Absorción, E_g , fluorescencia y rendimiento cuántico de fluorescencia de polímeros PBP01-4a-b , en CDCl ₃	175
Tabla 5-4: Tamaño molecular de los polímeros PBP01-4a-b determinado por GPC/HPSEC....	176
Tabla 5-5: Absorción, E_g , fluorescencia y rendimiento cuántico de fluorescencia de polímeros PBPT01-5 , en CHCl ₃	185
Tabla 5-6: Tamaño molecular de los polímeros PBPT01-5 determinado por GPC/HPSEC.	186
Tabla 5-7: Absorción, E_g , fluorescencia y rendimiento cuántico de fluorescencia de los polímeros PBPO01 y PBPO03-4 , en CHCl ₃	190
Tabla 5-8: Tamaño molecular de los polímeros PBPO01 , PBPO03-4 determinado por GPC/HPSEC.	190
Tabla 5-9: Polímeros escogidos para las valoraciones con fluoruro.	198
Table 6-1: Absorption and fluorescence properties of BP01.X-BP02.X in CHCl ₃	239
Table 6-2: Absorption and fluorescence properties of BP03.X-BP05.X in CHCl ₃	240
Table 6-3: Absorption and fluorescence properties of QP01-3 in CHCl ₃	246
Table 6-4: Absorption and fluorescence properties of SP01 and SPT01 in CHCl ₃	263
Table 6-5: PBPO01-4 properties of weight, absorbance and fluorescence in THF.	269
Table 6-6: PBP01-4a-b properties of weight, absorbance and fluorescence in THF.	272
Table 6-7: PBPT01-5 properties of weight, absorbance and fluorescence in THF.	278

Abreviaturas

¹H-NMR: Resonancia magnética nuclear de protón

¹³C-NMR: Resonancia magnética nuclear de carbono 13

Å: Ångström

AcOEt: Acetato de Etilo

AcOH: Ácido Acético

AEO o EA: Análisis Elemental Orgánico

β: Posición beta del pirrol/bipirrol

BOC: Grupo protector *tert*-butoxicarbonilo

brs: “*broad signal*” o señal amplia

CCF: Cromatografía de Capa fina

COSY: Experimento de Correlación Espectroscópica de hidrógeno

cm: Centímetros

Cy: Ciclohexano

CV: Voltametría Cíclica

δ: Desplazamiento químico en RMN

Δ: Calefacción

d: doblete

DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-3-eno

Decom.: Descomposición

DCM y DCE: Diclorometano y 1,2-dicloroetano

DFT: “*Density Functional theory*” o teoría del funcional de la densidad

DMSO: Dimetilsulfóxido

DMF: *N,N'*-dimetilformamida

Et: Etilo

EtOH: Etanol

EG y DEG: Etilenglicol y dietilenglicol

E_o: Potencial de oxidación

E_g: Diferencia energética entre HOMO - LUMO

ε: Coeficiente de absorptividad molar

eV: Electronvoltio

g: Gramos

Fc/Fc⁺: Par Redox Ferroceno/Ferrocinio

GEM: Grup d' Enginyeria Molecular

GEMAT: Grup d' Enginyeria dels Materials

GIAO: *"Gauge-independent Atomic Orbital method"*

GPC/SEC: Cromatografía de exclusión molecular

HOMO: *"Highest Occupied Molecular Orbital"*/orbital molecular ocupado de más energía

h: Horas

HRMS: Masas de alta resolución

Hz: Hercios

IR: Infrarrojo

ITO: *"Indium Tin Oxide"* o óxido de indio y estaño

λ: Longitud de onda

λ_{max}: Longitud de onda máxima

LDA: Diisopropilamida de litio

LED: *"Light emitting diode"* o diodo de emisión de luz

LUMO: *"Lowest Unoccupied Molecular Orbital"*/orbital molecular no ocupado de más baja energía

mL o ml: mililitro

μ: Micro

m: Metro o multiplete

M: Molar

Me: Metilo

MIDA: "*N-methyldiaminoacetic acid*" o ácido *N*-metildiaminoacético

MW: Microondas

M_w: Peso molecular promedio en peso

M_n: Peso molecular promedio en número

MeOH: Metanol

MHz: Megahercios

mM: MiliMolar

m.p.: "*Melting point*" o punto de fusión

NaAcO: Acetato de Sodio

NBS: *N*-Bromosucinimida

NICS: "*Nucleous Independent Chemical Shift*"

***n*-BuLi:** *n*-butil litio

nm: Nanómetro

σ: Conductividad

Otf: Triflato

OEt: Etoxilo

OMe: Metoxilo

OtBu: *Tert*-butoxilo

°C: Grados centígrados

PEDOT: Polietilendioxitiofeno

PSS: Poliestireno sulfonato

P3HT: Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)

PCDTBT: Poli[*N*-9'-heptadecanil-2,7-carbazol-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazol)]

PDI: Polidispersividad

Pd(AcO)₂: Acetato de paladio

PdCl₂(dippf): [1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II)

Pd(PPh₃)₄: Tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0)

ppm: Partes por millón

Φ_F: Rendimiento cuántico de fluorescencia

Sphos: 2',6'-dimetoxibifenil-2-Diciclohexilfosfina

s: Segundos o singlete

S: Siemens

SCE: Electrodo de calomelanos

t: triplete

tBu: *Tert*-butilo

T_{amb}: Temperatura ambiente

T_{d10}: Temperatura a la que se pierde el 10% de la masa

TBAP: Perclorato de tetrabutilamonio

TGA: Análisis termogravimétrico

TosMIC: Tosmilmetil isonitrilo

TFA: Ácido trifluoroacético

THF: Tetrahidrofurano

TMS: Tetrametilsilano

UV-vis: Ultravioleta-visible

V y mV: Voltios y milivoltios

Capítulo 1.

Introducción

Se presenta una revisión de la síntesis de 2,2'-bipirroles desde su descubrimiento en los años 50, hasta las síntesis más modernas, y su uso en la preparación de macrociclos y polímeros conjugados.

1. Introducción

1.1. El pirrol

El pirrol es un heterociclo aromático de 5 miembros que contiene un átomo de nitrógeno en su estructura. Fue aislado por primera vez en 1834 de la destilación del aceite de hueso. Desde su descubrimiento, el pirrol se ha encontrado formando parte de la estructura de multitud de productos naturales, tanto de origen vegetal como animal (Figura 1-1). Químicamente, el anillo de pirrol se caracteriza por una rica reactividad que, frecuentemente, resulta ser un reto para el que la desarrolla.¹

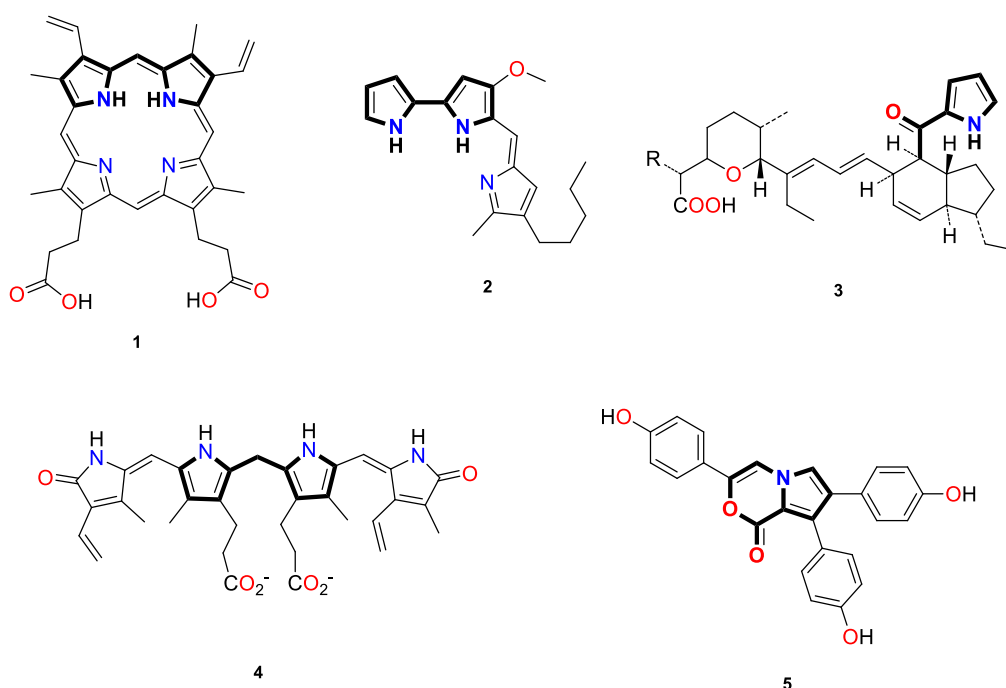


Figura 1-1: Productos naturales con el pirrol en su estructura.¹

Entre la gran cantidad de productos naturales que contienen pirrol en su estructura, cabe señalar la prodigiosina (**2**), la vitamina B₁₂, la protoporfirina IX (**1**) (presente en la hemoglobina), la indanomicina (**3**), el lukianol (**5**), la clorofila o la bilirrubina (**4**).¹ En estos compuestos el pirrol se encuentra como heterociclo aislado o formando parte de motivos estructurales, típicamente, dipirrometanos, pirrolidonas o 2,2'-bipirroles.

De estos productos cabe destacar la prodigiosina (**2**), descubierta el 1933 y sintetizada por Rapaport en 1962.² Este compuesto es un pigmento rojo presente en la bacteria *Serratia marces* y posee interés farmacológico como antibiótico y antifúngico². La prodigiosina fue uno

de los primeros productos naturales pirrólicos descubiertos que contienen una subestructura del tipo 2,2'-bipirrol.² Gracias a este desarrollo inicial este biheterociclo cobrará gran protagonismo a lo largo del siglo XX ya que servirá de base para el desarrollo de multitud de moléculas y materiales artificiales. Entre éstos, cabe destacar los polipirroles y, en especial, los porfirinoides sintéticos. Así, a partir de los años 80 del siglo pasado se desarrollaron síntesis de porfirinas isoméricas y expandidas tales como los porfícenos **6**,³ las safirinas **7** y los ciclopirroles **8** (Figura 1-2).⁴⁻⁶

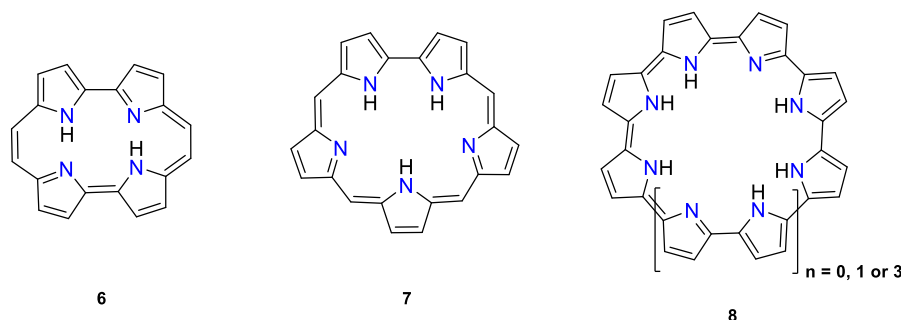


Figura 1-2: Porphirinoides sintéticos.³⁻⁶

Estos porfirinoides están dotados de propiedades de gran interés en muchos campos de la química, desde la aplicación como sensores para explosivos hasta la biomedicina.⁷ No obstante, la aplicación práctica de estos compuestos precisa de la síntesis de productos de partida correctamente funcionalizados, dotándolos de las propiedades físicas (solubilidad, absorción de luz,...) adecuadas. Para ello, es necesario desarrollar la química de los bloques de construcción, en particular, del 2,2'-bipirrol.

1.2. 2,2'-Bipirroles

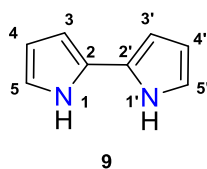


Figura 1-3: 2,2'-bipirrol (**9**).

Como se ha comentado anteriormente, la estructura del 2,2'-bipirrol (**9**) está presente en una gran cantidad de productos naturales y de compuestos sintéticos (Figura 1-3).^{1,3,8} No obstante, la primera síntesis de 2,2'-bipirroles no será descrita hasta los años 50.⁹ Desde entonces,

diversos autores han propuesto síntesis de 2,2'-bipirroles con la finalidad de simplificar las preparaciones o funcionalizar los anillos de pirrol. A continuación, se presentan de forma cronológica las síntesis más significativas de 2,2'-bipirroles.

1.2.1. Síntesis del 2,2'-bipirrol

1.2.1.1. *Descubrimiento del 2,2'-bipirrol y primeras síntesis*

Los primeros estudios de la síntesis de 2,2'-bipirroles se remontan a principios de los años 50 y se deben a Webb y Threlkeld.⁹ Estos investigadores hicieron reaccionar el 3-etil-4-metilpirrol (**10**) con una sal de bencenodiazonio **11** y obtuvieron el 2,2'-bipirrol con todas sus posiciones sustituidas **12** (Figura 1-4).

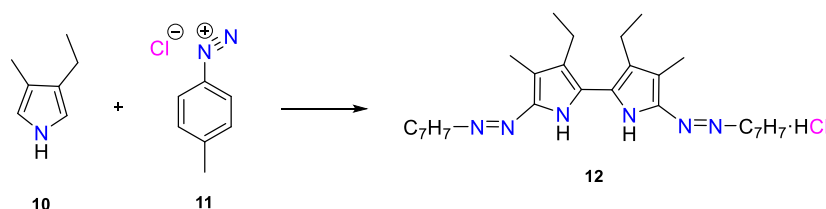


Figura 1-4: Primera obtención de un 2,2'-bipirrol (Webb y Threlkeld).⁹

Los mismos investigadores diseñaron una metodología alternativa basada en el clásico acoplamiento de Ullmann entre dos yodopirroles **13**. Aunque se realizaron diversos intentos, utilizando diferentes condiciones de reacción y metales, en ningún caso se obtuvo el producto deseado (Figura 1-5). Éste resultado se atribuyó, en parte, a la poca estabilidad del yodopirrol **13** en las enérgicas condiciones de la reacción de Ullmann.

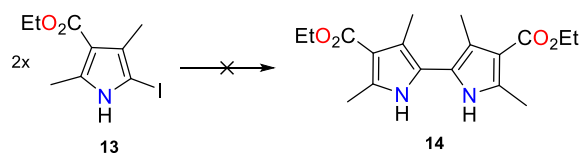


Figura 1-5: Intento de síntesis de **14** (Webb y Threlkeld).⁹

Con el fin de estabilizar el yodopirrol de partida se formó el *N*-carbamato del pirrol, no obstante, la modificación fue infructuosa. Finalmente, se obtuvo el 2,2'-bipirrol **16**, con un rendimiento

del 54%, utilizando el pirrol monobromado funcionalizado **15** (Figura 1-6). En estudios posteriores, Webb consiguió obtener 2,2'-bipirroles por acoplamiento de Ullmann a partir de yodopirroles *N*-metilados.¹⁰

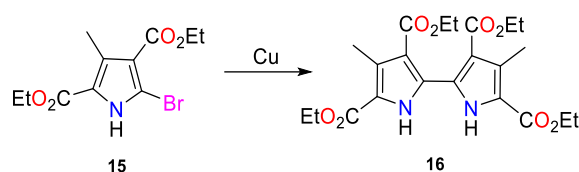


Figura 1-6: Acoplamiento de Ullmann en la síntesis de **16** (Webb y Threlkeld).⁹

El siguiente avance se produjo casi una década después, cuando Rapoport y Holden describieron la síntesis de la prodigiosina (**19**). En su investigación estos autores elucidaron la estructura de **19**, descubriendo que contiene dos pirroles unidos a través de un enlace entre las posiciones 2,2'. Por tanto, la preparación de la prodigiosina implica un paso clave que consiste en la obtención de un metoxi-2,2'-bipirrol **17** (Figura 1-7).

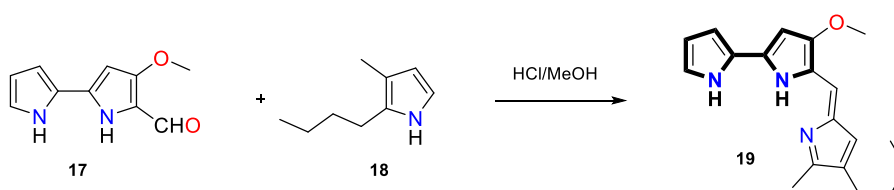


Figura 1-7: Síntesis de la Prodigiosina **19** (Rapoport y Holden.).²

Como prueba de concepto, se desarrolló la síntesis del 2,2'-bipirrol **9** que se basaba en la deshidrogenación del 2,2'-pirrolidinpirrol (**22**). El compuesto **22** había sido descrito y preparado previamente por condensación de pirrol y la 1-pirrolina **20**.¹¹

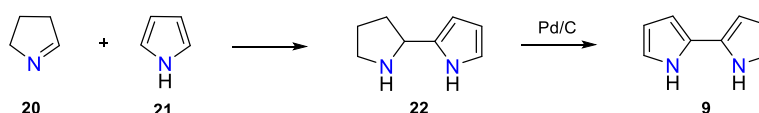


Figura 1-8: Deshidrogenación de 2,2'-pirrolidinpirrol **22** para la obtención del 2,2'-bipirrol.²

La deshidrogenación de **22** en presencia de Pd/C rinde el 2,2'-bipirrol **9** no sustituido (Figura 1-8), sin embargo, la generalización de esta síntesis a la formación de 2,2'-bipirroles sustituidos

como **17** presenta ciertos problemas. Así, la presencia de un grupo éster en el pirrol de partida desactiva el pirrol en la formación del 2,2'-pirrolidinipirrol. Afortunadamente, la introducción de un grupo donador, como el grupo metoxilo (**23**), contrarresta el efecto del grupo aceptor y permite obtener el intermedio correspondiente **24** (Figura 1-9). La posterior reducción del éster **25** al aldehído **17** se puede realizar mediante la reacción de MacFadyen-Stevens.

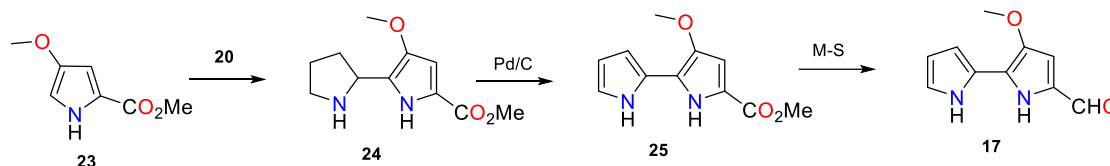


Figura 1-9: Obtención del 2,2'-bipirrol **17** de partida para la obtención de la prodigiosina.²

En 1962, Rapaport y Castagnoli deciden optimizar el rendimiento de la síntesis de la prodigiosina y continuaron sus estudios sobre la preparación de 2,2'-bipirroles.¹² La aportación más singular fue la síntesis de los pirrolinilpirroles **28** mediante la reacción de Vilsmeier-Haack. En esta reacción, la 2-pirrolidinona (**26**) se trata con POCl₃ y forma un complejo **27** que reacciona con el pirrol para formar el 2,2'-(1-pirrolinil)-pirrol **28** (Figura 1-10). Finalmente, **28** puede deshidrogenarse para formar el 2,2'-bipirrol (**9**) por tratamiento con Pd/C.

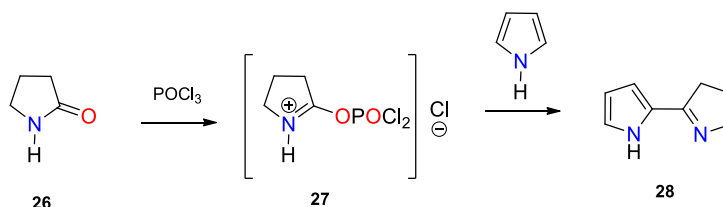


Figura 1-10: Síntesis de la 2,2'-(1-pirrolinil)-pirrol por la reacción de Vilsmeier-Haack.¹²

Un año más tarde, Grigg y col. optimizaron la obtención de 2,2'-bipirroles con posiciones 5,5' sustituidas mediante la reacción de Ullmann.¹³ Este nuevo procedimiento utiliza los yodopirroles **29** como productos de partida, dando acceso a la preparación de 3,3',4,4'-dialquil-2,2'-bipirroles (Figura 1-11).

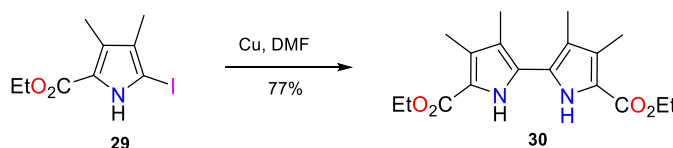


Figura 1-11: Acoplamiento de Ullmann para el derivado iodado del pirrol **29** (Grigg y col.).¹³

Mientras que la metodología descrita por Webb y Threlkeld se realiza sin disolvente,⁹ el nuevo protocolo precisa de *N,N*-dimetilformamida como disolvente de la reacción. El uso de este disolvente permite trabajar a temperaturas inferiores, incluso algunas reacciones pueden efectuarse a temperatura ambiente. En la misma comunicación, se describe la eliminación de los grupos éster mediante saponificación y descarboxilación por tratamiento de los bipirroles correspondientes con NaOH en una mezcla de etanol/H₂O para formar el ácido. Un posterior tratamiento térmico y sublimación genera el 2,2'-bipirrol **31** (Figura 1-12).¹³

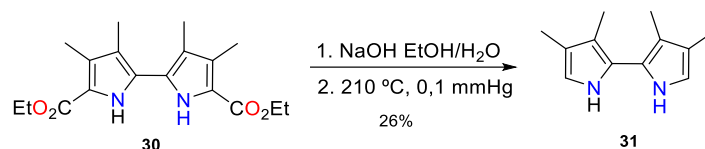


Figura 1-12: Saponificación y descarboxilación del tetraéster del 2,2'-bipirrol **30** (Grigg y col.).¹³

Los productos saponificados y descarboxilados presentan las posiciones α,α' libres. Éstos derivados son muy inestables en disolución y rápidamente se oscurecen y descomponen. En cambio, los derivados que incorporan grupos ésteres presentan una gran estabilidad a temperatura ambiente. Los 2,2'-bipirroles sin grupos aceptores deben resguardarse de la luz y mantenerse a baja temperatura en atmósfera de N₂ para evitar su descomposición.

Poco tiempo después (1965), Rapoport y Bordner describieron una nueva metodología para obtener directamente un 2,2'-bipirrol asimétrico por reacción de pirrol con una 2-pirrolinona **32** (Figura 1-13).¹⁴ Esta metodología da acceso a terpirroles en el caso que la 2-pirrolinona posea el doble enlace en la posición 4-5 en vez de 3-4.

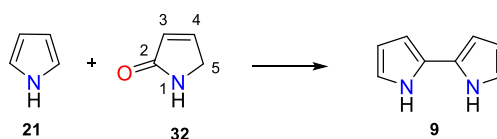


Figura 1-13: Síntesis del 2,2'-bipirrol con **32** (Rapoport y Bordner).¹⁴

1.2.1.2. Descubrimiento de la safirina y síntesis de 2,2'-bipirroles asimétricos

En los siguientes años la síntesis de 2,2'-bipirroles no sufrió modificaciones considerables respecto a las metodologías ya descritas por Grigg y Rapoport.^{2,12-14} Diversos grupos de investigación realizaron ligeras modificaciones como la introducción de algún sustituyente

nuevo pero,¹⁵⁻¹⁷ básicamente, los métodos de obtención se basan en el acoplamiento de Ullmann de un pirrol halogenado o por el acoplamiento entre un pirrol y una 2-pirrolinona/2-pirrolidona.

Entre estos trabajos cabe destacar los estudios de Woodward y col. (1983) sobre la síntesis de la vitamina B₁₂. Como resultado de los esfuerzos sintéticos en la síntesis de esta vitamina se encontraron de forma inesperada con la formación de un nuevo porfirinoide, la safirina (**35**). La safirina (**35**) es un macrociclo constituido por 5 unidades pirrónicas que contiene una unidad de 2,2'-bipirrol y un tripirrano en su estructura. Su síntesis consiste en el acoplamiento de un 2,2'-bipirrol diformilado (**33**) y un tripirrano (**34**) en presencia de ácido *p*-toluenosulfónico (Figura 1-14).⁴

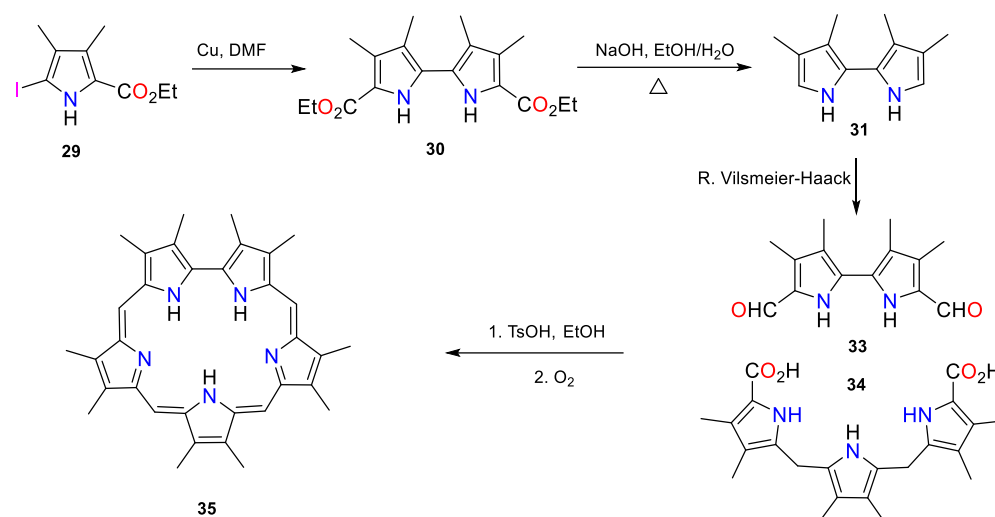


Figura 1-14: Síntesis de la safirina **35** (Bauer y col.).⁴

El 2,2'-bipirrol de partida **33**, sintetizado previamente por Grigg y col.,⁴ se obtiene siguiendo un nuevo protocolo. Esta metodología se basa en la formación de un pirrol protegido con un grupo cianoacrilato (**37**),¹⁸ a partir del cual se puede formar el 2,2'-bipirrol **40** por acoplamiento de Ullmann. Finalmente, la desprotección del cianoacrilato **40** rinde el dialdehído **33** (Figura 1-15).

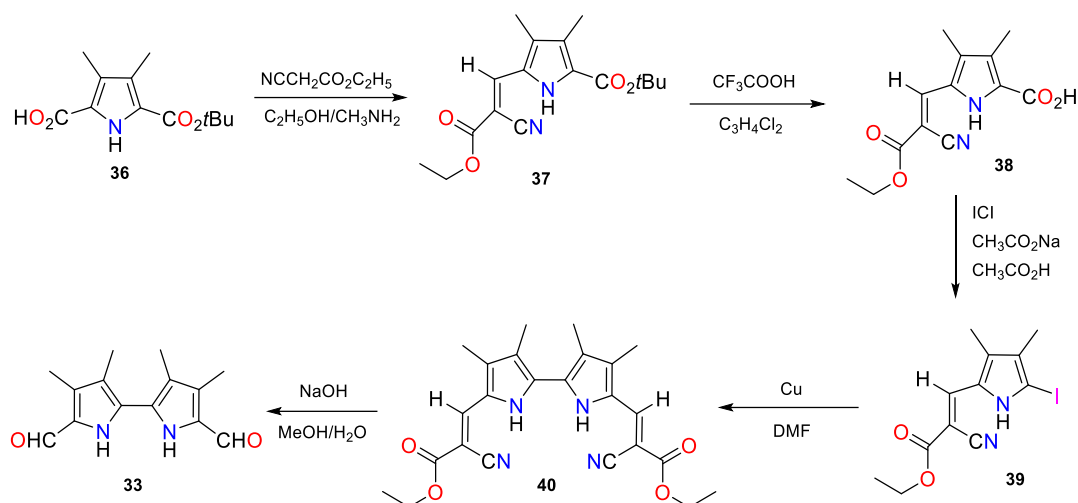


Figura 1-15: Formación alternativa de **33** (Bauer y col.).⁴

Mientras que el acoplamiento de Ullmann es la reacción clave en la síntesis de 2,2'-bipirroles simétricos, la obtención de 2,2'-bipirroles asimétricos requiere de la obtención de los pirrolinilpirroles correspondientes. Con el fin de simplificar este último procedimiento, en 1988, Patel y col. diseñaron una metodología alternativa basada en un acoplamiento oxidante mediado por $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ (Figura 1-16). Este procedimiento se basa en la formación de un 1,1'-carbonildipirrol **44**, que se obtiene por el acoplamiento del ácido pirrol-1-carboxílico **41** correspondiente, con la sal sódica del pirrol que se quiere acoplar (**42**). Éste tratamiento puede realizarse también mediante el uso del anhídrido del ácido pirrol-1-carboxílico (**43**).¹⁹ Finalmente, el tratamiento del 1,1'-carbonildipirrol correspondiente (**44**) con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ en ácido acético, seguido de hidrólisis básica rinde el 2,2'-bipirrol asimétrico (**46**) deseado (Figura 1-16). Esta metodología permite obtener 2,2'-bipirroles asimétricos en 4 pasos con un rendimiento total del 30%.¹⁹

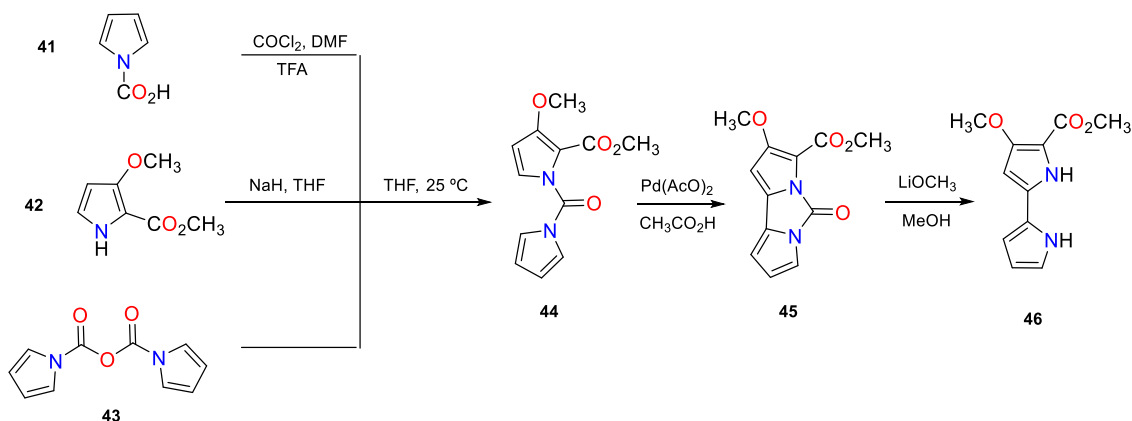


Figura 1-16: Síntesis de 2,2'-bipirroles asimétricos (Patel y col.).¹⁹

1.2.1.3. Optimización de la síntesis y funcionalización de 2,2'-bipirroles

Las investigaciones realizadas sobre los 2,2'-bipirroles durante las dos últimas décadas, se han centrado en la obtención de macrociclos, porfirinas expandidas como la safirina,⁴ e isómeros de las porfirinas, por ejemplo el porficeno.³ Es por ello que la investigación sintética sobre estos compuestos ha tenido como objetivo reducir el número de pasos de los procedimientos sintéticos y la funcionalización en las posiciones β (Figura 1-17).

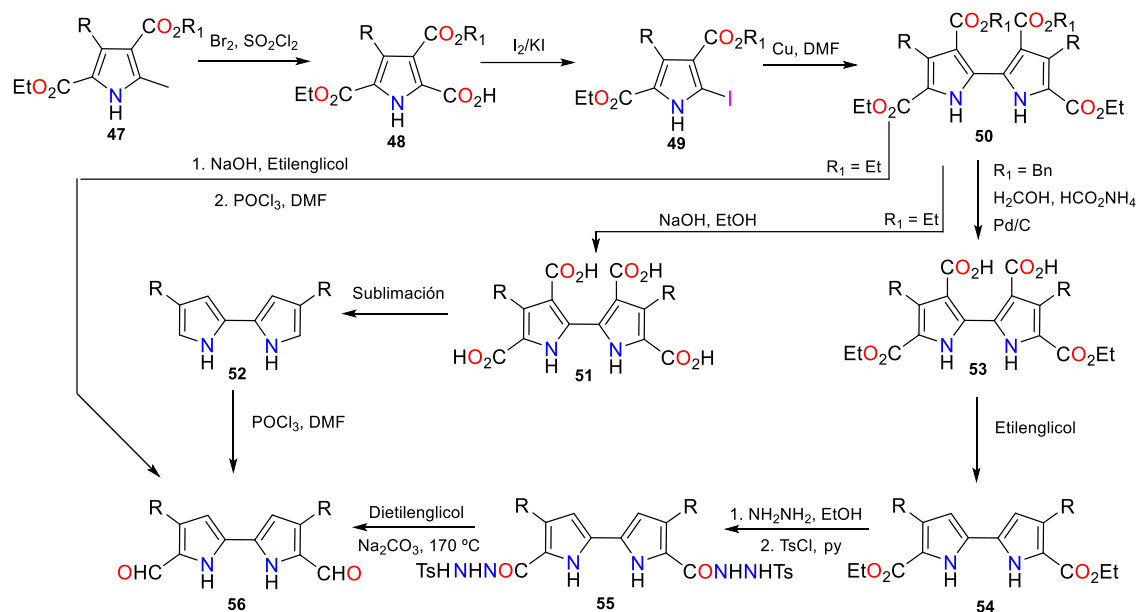


Figura 1-17: Estrategias sintéticas para la obtención del derivado diformilado del 2,2'-bipirrol para la síntesis de porficenos.²⁰

Un ejemplo notable es la síntesis del primer isómero estructural de la porfirina descrito, el porficeno (Vogel, 1980).³ En la síntesis original del porficeno se necesita del bipirrol **56**,³ el cual se obtiene en seis pasos sintéticos a partir del pirrol **58** (Figura 1-18). Para la preparación del 2,2'-bipirrol **61** Vogel propuso el acoplamiento de Ullmann de los yodopirroles **60**. A su vez, **60** se prepara mediante yodación descarboxilativa. El grupo ácido carboxílico de **59** se instala por oxidación del grupo metilo del pirrol **58** (Figura 1-18). La posterior saponificación y descarboxilación del compuesto **61** dan lugar al 2,2'-bipirrol **52**, el cual puede formilarse mediante la reacción de Vilsmeier-Haack para formar el bipirrol **56**.³

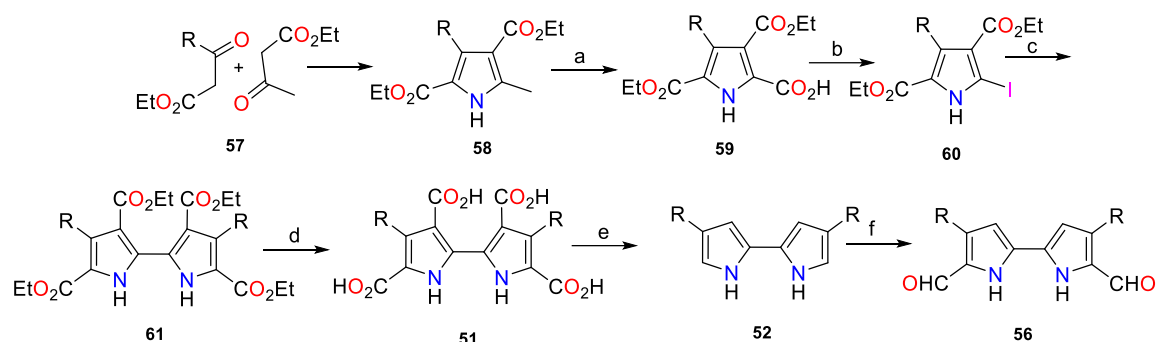


Figura 1-18: Síntesis del bipirrol **56** para la obtención del porficeño. a) Br_2 , SO_2Cl_2 , AcOH/HCOOH , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 4h (50-58%). b) KI/I_2 , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, $75\text{ }^\circ\text{C}$ (75-77%). c) Cu , DMF , $20\text{ }^\circ\text{C}$, 17h (61-71%). d) NaOH , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$, 15h, reflujo (96%). e) Sublimación $230\text{ }^\circ\text{C}$, 0,2 torr (89%). f) POCl_3/DMF , $\text{NaOAc}/\text{H}_2\text{O}$ (86%) (Vogel y col.).³

Con el fin de optimizar la síntesis original de Vogel y col.,³ diferentes grupos de investigación plantearon diversas variantes. Así, en 1995 en el GEM (*Grup d'Enginyeria Molecular, IQS*) se propuso suprimir el paso de sublimación necesario para convertir el tetraéster **61** en el 2,2'-bipirrol **52** mediante un tratamiento con NaOH en etilenglicol a reflujo, con el propósito de facilitar el escalado de la síntesis.²¹ Posteriormente, el mismo grupo describió un método no descarboxilativo que evita el intermedio inestable **52** (Figura 1-19).²¹

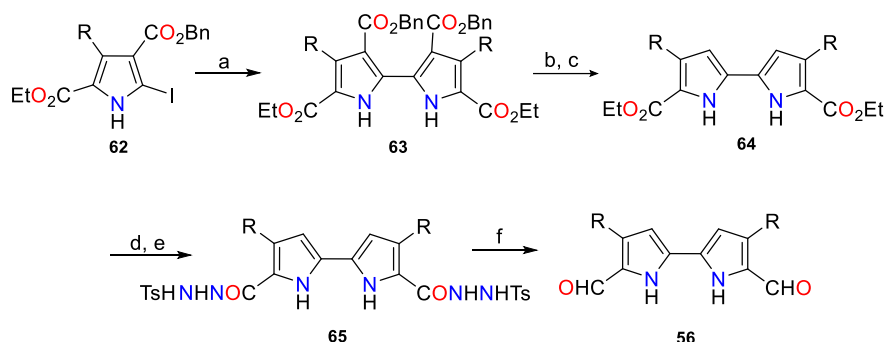


Figura 1-19: Síntesis con variante no descarboxilativa.²¹ Condiciones de reacción: a) Cu , DMF , $23\text{ }^\circ\text{C}$. b) Pd/C , $\text{HCOOH}/\text{HCOONH}$, reflujo, 4h (100%). c) EG , $170\text{ }^\circ\text{C}$, 5h (93%). d) $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, EtOH , reflujo, 48h (93%). e) TsCl , piridina, $23\text{ }^\circ\text{C}$, 1h (96%). f) DEG , Na_2CO_3 , $170\text{ }^\circ\text{C}$ (92%).

En 2006, Sessler y Sánchez-García, con el fin de introducir diversidad en las posiciones 3,3' y reducir el número de pasos para la obtención del 2,2'-bipirrol, presentaron en el ICPP-4 una simplificación de la síntesis de porficeños. Esta simplificación consiste en una nueva metodología para la preparación del yodopirrol **60** requerido a partir de un simple aldehído (**66**) (Figura 1-20).

²² La síntesis se basa en la preparación del pirrol **67**, descrito por Suzuki y col. La reacción de un aldehído (**66**),²³ alquílico o arílico, con un isocianoacetato de alquilo en presencia de DBU (1,8-

diazabicyclo[5.4.0]undec-3-eno), rinde el respectivo pirrol **67** con rendimientos del 50-70%. La posterior yodación y acoplamiento de Ullmann permite la obtención del 2,2'-bipirrol **61** en sólo tres pasos de síntesis.

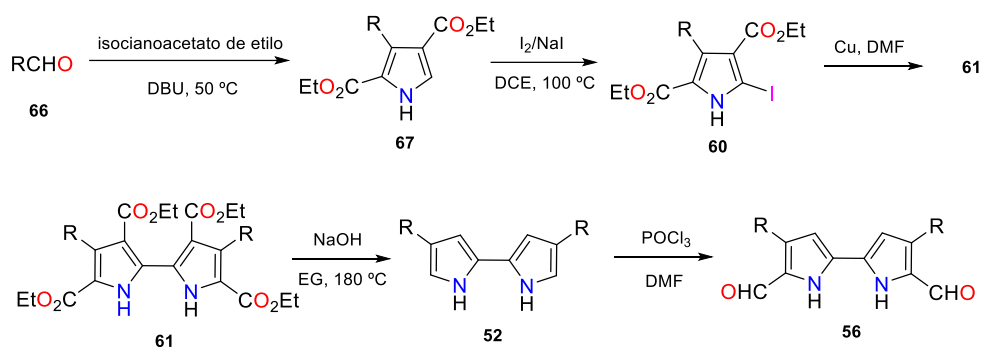


Figura 1-20: Síntesis de pirroles a partir de aldehídos (Sánchez-García y Sessler).²²

El mismo año, Arad y col.²⁰ describieron la obtención de 2,2'-bipirroles a partir de los tienodipirroles **70**. Esta estrategia permite introducir fácilmente sustituyentes en las posiciones 4,4' del 2,2'-bipirrol mediante la reacción de Suzuki.²⁰ Para ello se precisa preparar el bromopirrol **71**. La bromación de **70** se realiza con un tratamiento con Br_2 en AcOH, para rendir el producto **71** con un 89% de rendimiento. Una posterior protección de los grupos NH con el grupo SEM ([2-(trimetilsilil)etoxi]metil acetal) (**72**) permite efectuar la doble reacción de Suzuki (**73**). Finalmente, un tratamiento con Ni-Raney genera el 2,2'-bipirrol con las posiciones 3,3' libres (**74**) y se eliminan los grupos SEM de **74** para formar el 2,2'-bipirrol **64**. Aunque el número de pasos es considerable, se trata de una síntesis de gran versatilidad (Figura 1-21).

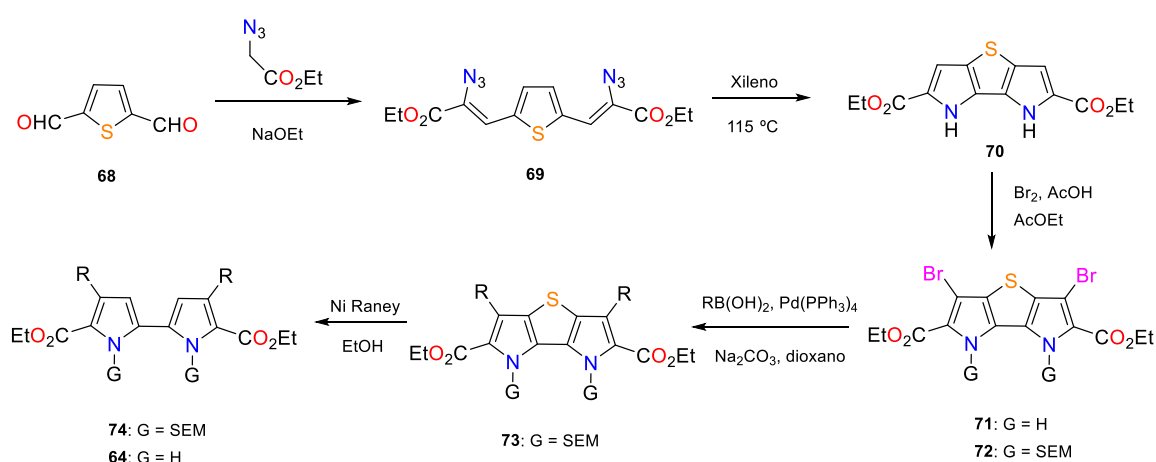


Figura 1-21: Síntesis de 2,2'-bipirroles (Arad y col.).²⁰

En 2007 Jiao y col. describen una modificación de la reacción de Ullmann que permite obtener los dialdehídos **76**.²⁴ Con esta metodología se dimeriza el yodopirrol **75** a partir de un catalizador constituido por Pd/C y zinc metal (Figura 1-22). Sin embargo, la limitación de esta estrategia para obtener 2,2'-bipirroles sigue siendo la elevada dificultad en preparar los pirroles funcionalizados de partida.

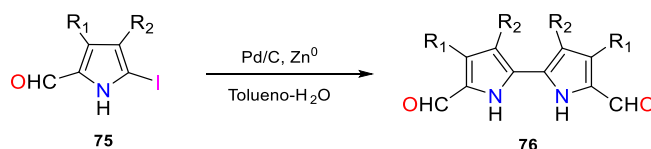


Figura 1-22: Síntesis del 2,2'-bipirrol **76** (Jiao y col.).²⁴

Más recientemente, en 2009 Sánchez-García y col.²⁵ desarrollaron una síntesis “one-pot” para la preparación de los 2,2'-bipirroles **79** a partir de un cinamato **77** sin necesidad de purificación cromatográfica (Figura 1-23).²⁵ Esta síntesis consiste en la formación de un pirrol estannilado en su posición 2 (**78**), el cual puede dimerizar en presencia de una sal de cobre. Esta metodología permite la obtención, a escala de gramos, de 2,2'-bipirroles arílicos funcionalizados con grupos éster en sus posiciones 3,3' (**79**) con rendimientos de hasta el 50%.

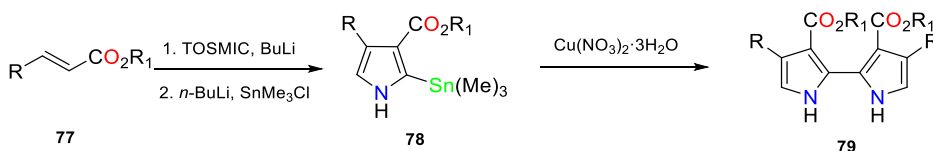


Figura 1-23: Síntesis de 2,2'-bipirroles por la metodología “one-pot” (Sánchez-García y col.).²⁵

El mecanismo de la formación del pirrol **78** fue propuesto por Leusen y col.,²⁶. Según estos autores, la adición de dos equivalentes de *n*-BuLi sobre tosilmetil isonitrilo (TOSMIC, **80**) conduce a la formación de un derivado dilitiado, el cual seguidamente reacciona con Me₃SnCl (**81**). Este intermedio participa en una adición del tipo Michael con el cinamato correspondiente, con ciclación y eliminación concomitante del grupo tosilo (Figura 1-24).²⁶

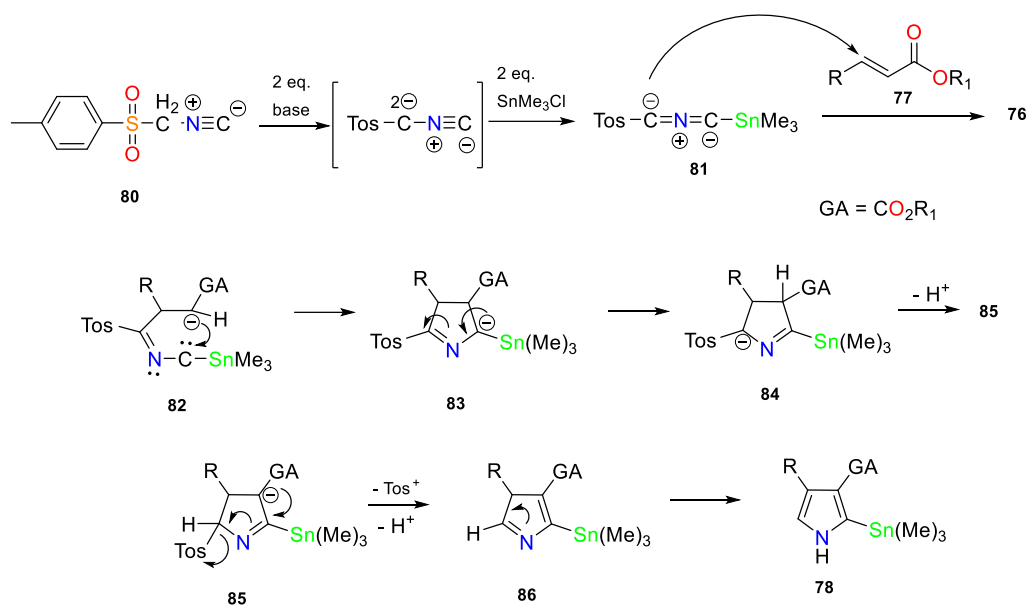


Figura 1-24: Mecanismo de formación del derivado del pirrol estannilado propuesto (Leusen y col.).²⁶

1.3. Aplicaciones de los 2,2'-bipirroles en sistemas sintéticos: macrociclos y polímeros

1.3.1. Los 2,2'-bipirroles en sistemas macrocíclicos

Como se ha visto anteriormente, algunos de los campos en el que más se han utilizado los 2,2'-bipirroles son el de la síntesis de porfirinoides y porfirinas expandidas.^{3,4} A continuación, se presenta una breve revisión de la literatura de los macrociclos más destacados que contienen este elemento estructural.

1.3.1.1. Porfíceno

Los porfícenos (**6**) son isómeros estructurales de las porfirinas (Figura 1-25), sintetizados en 1986 por E. Vogel, por reacción de acoplamiento reductivo de McMurry entre dos unidades de 5,5'-diformal-2,2'-bipirrol **56**, y posterior oxidación de **87** con O₂ atmosférico.³

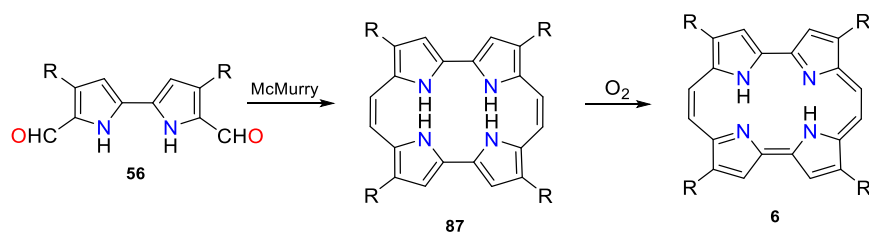


Figura 1-25: Síntesis del porfíceno 6 (Vogel y col.).³

La síntesis original descrita por E. Vogel consiste, brevemente, en el acoplamiento de McMurry del 5,5'-diformil-2,2'-bipirrol (**56**), seguida de una oxidación con oxígeno molecular.³ Ésta síntesis consta de ocho pasos desde el pirrol de partida y su rendimiento es muy variable. Así, el porfíceno no sustituido (R = H, Figura 1-25) se obtiene con un rendimiento no superior al 2%, mientras que los porfícenos sustituidos se pueden preparar con rendimientos de entre 10-50% (R = alquilo, arilo, Figura 1-25). Esta diferencia en los rendimientos obtenidos se atribuye a la escasa solubilidad del 2,2'-bipirrol de partida, la cual aumenta en el caso de 2,2'-bipirroles sustituidos. En 2009, la metodología descrita por Sánchez-García y col.²⁵ para la obtención de 2,2'-bipirroles con una síntesis “one-pot” consiguió acortar la formación del porfíceno de seis a cuatro pasos de síntesis.²⁵

Los porfícenos se han propuesto como fotosensibilizadores para la PDT (Terapia Fotodinámica) para el cáncer y para indicaciones antimicrobianas,²⁷⁻²⁹ gracias a su eficiente producción de ¹O₂ al absorber luz roja.³⁰ Entre la gran diversidad de derivados que se han preparado, hay que destacar los porfícenos catiónicos y los conjugados con péptidos o anticuerpos.³¹⁻³³

1.3.1.2. Pentafricanas: Safirina

La safirina (**93**) es la primera porfirina expandida descrita (R.B. Woodward, 1966).⁴ Este macrociclo contiene 5 pirroles en su estructura, una pentafricanina constituida por una unidad de 2,2'-bipirrol y un tripirrano. La safirina se obtuvo como subproducto de la síntesis de la vitamina B₁₂. Aunque se descubrió en los años 60 y su hallazgo fue comunicado en 1966 en la *Aromaticity Conference* en Sheffield (UK), su síntesis y caracterización no se publicaron hasta 1983.⁴

En 1990 Sessler y col. describieron una síntesis optimizada de la safirina **93** (Figura 1-26).³⁴ Esta nueva metodología presenta una disminución en el número de pasos sintéticos para obtener el tripirrano **90**, mediante una condensación entre el 3,4-dietilpirrol (**88**) y el compuesto **89**. La

síntesis del bipirrol **92** se beneficia de la utilización de la reacción de Barton-Zard que proporciona el producto a una escala de más de 100 g.³⁵

La mayor accesibilidad del macrociclo permitió su estudio en detalle. La safirina contiene 22 electrones π en su senda de deslocalización electrónica, lo que le confiere un carácter aromático según la regla de Hückel ($4n+2$, $n = 5$). La aromaticidad se confirma mediante el estudio de su espectro de absorción, el cual presenta una intensa banda de tipo Soret hacia 450 nm y bandas tipo Q menos intensas entre 620-690 nm. Por otra parte, su gran cavidad interna le permite complejar aniones. Todas estas propiedades dotan a las safirinas de gran interés en áreas de la química supramolecular y en biomedicina.³⁶⁻³⁹

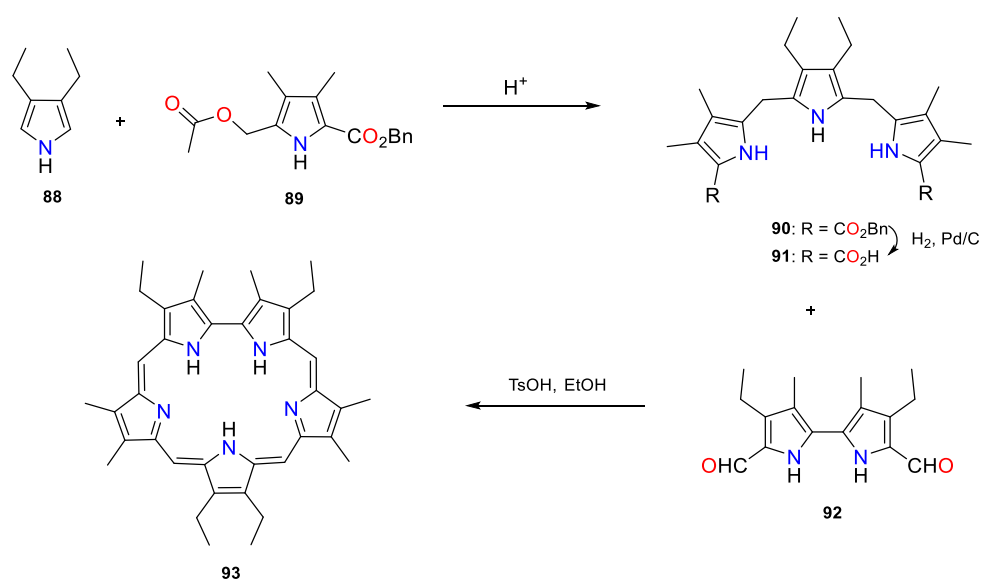


Figura 1-26: Síntesis de la safirina **93** (Sessler y col.).³⁴

A partir de los hallazgos de Woodward y Sessler el interés en la safirinas continuó creciendo.^{4,34} Prueba de esta efervescencia en el campo, es la preparación de heterosafirinas (**94**), es decir, safirinas que contienen en su estructura azufre, oxígeno o selenio (Figura 1-27).⁸ Entre las aplicaciones de la safirinas hay que citar sus uso en química analítica como electrodos selectivos de iones,⁴⁰ como sensores de aniones,^{41,42} e incluso se ha postulado como posibles transportadores de membrana para aniones.⁴³

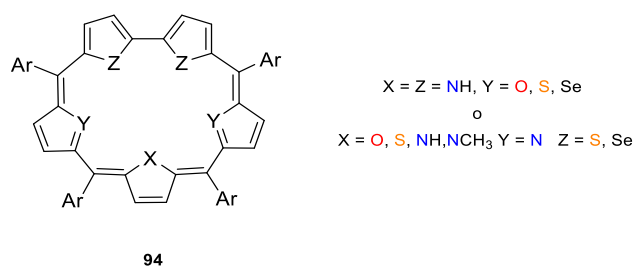
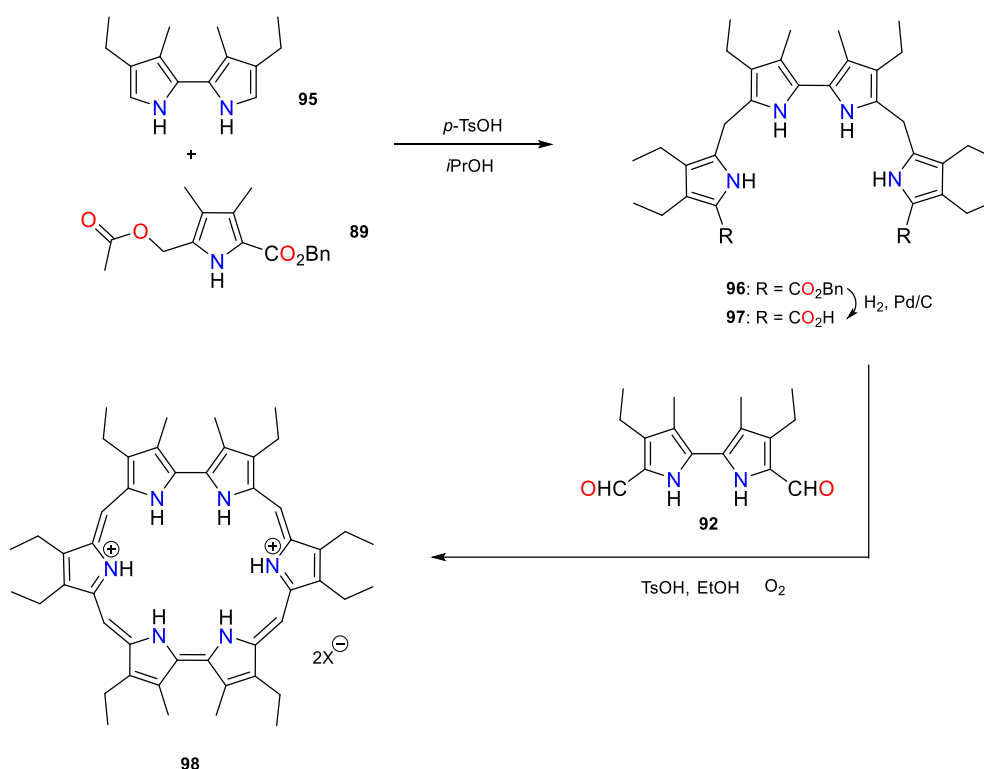


Figura 1-27: Heterosafirinas.

1.3.1.3. Hexafirinas

La expansión del anillo macrocíclico de la safirina de cinco a seis anillos pirrólicos conduce a la formación de un nuevo porfirinoide: la rubirina (**98**).⁴⁴ La rubirina es una hexafirina que presenta dos unidades de 2,2'-bipirrol en su estructura. Fue descrita por Sessler y col. en 1991 como la primera safirina expandida. La síntesis de este compuesto precisa de la formación del intermedio tetrapirrólico **96**, el cual condensa con el bipirrol **92** por acoplamiento de MacDonald (Figura 1-28).

Figura 1-28: Síntesis de la Rubirina **98** (Sessler y col.).⁴⁴

La rubirina (**90**) presenta unas propiedades físico-químicas análogas a las safirinas (**86**). Así, el espectro de absorción UV-Vis también muestra una intensa banda de Soret y diversas bandas tipo Q. Respecto a la safirina, la rubirina presenta un desplazamiento batocrómico de entre 50-100 nm ($\lambda_{\text{max}} = 800 - 850 \text{ nm}$).³⁴ Del mismo modo que con las safirinas, diversos autores, como T. K. Chandrashekar,⁴⁵⁻⁴⁷ han desarrollado heterorubirinas (**100**) (Figura 1-29). Las rubirinas también presentan potenciales aplicaciones en biomedicina y como sensores de aniones.^{8,48}

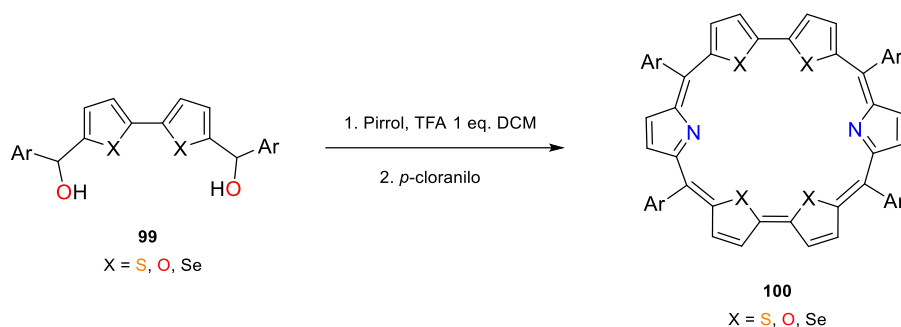


Figura 1-29: Síntesis de las heterorubirinas **100**.^{45,47}

Otras hexafirinas que contienen la unidad de 2,2'-bipirrol fueron preparadas por Seidel y col. En 2001 desarrollaron diversas hexafirinas las cuales contienen la unidad de 2,2'-bipirrol en su estructura en forma de terpirrol (Figura 1-30).^{49,50} El método más común para la obtención de este tipo de porfirinoides es una condensación, como el acoplamiento de Rothmund o la condensación de MacDonald. Un ejemplo de este tipo de metodología es la obtención de la hexafirina **103** que consiste en la condensación del derivado diformilado del terpirrol **102** con el tripirrano **101** en presencia de ácido *p*-toluenosulfónico (Figura 1-30).⁵⁰

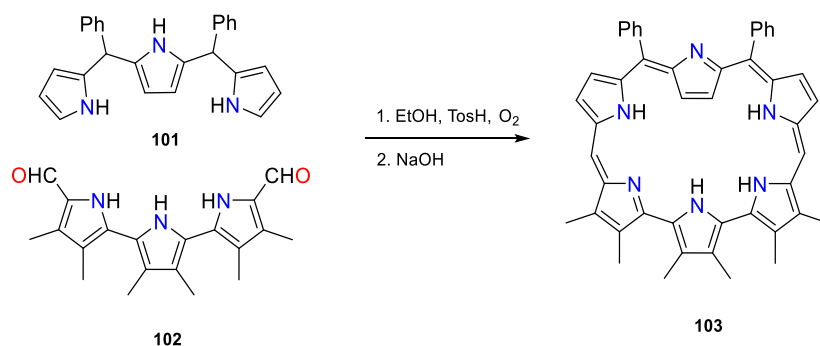


Figura 1-30: Síntesis de la hexafirina **103** (Seidel y col.).⁵⁰

Un método alternativo se basa en un acoplamiento oxidante. Una aplicación de este tipo de química se presenta en la obtención de la hexafirina **105** a partir del intermedio abierto **104** (Figura 1-31).⁴⁹

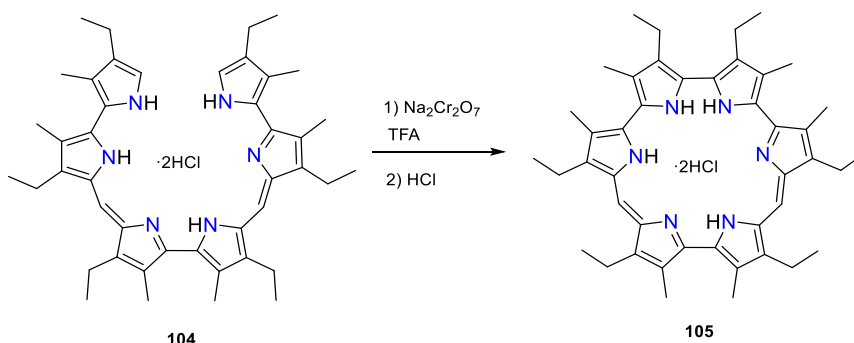


Figura 1-31: Síntesis de la hexafirina **105** (Seidel y col.).⁴⁹

Utilizando esta nueva metodología de acoplamiento oxidante se han preparado los ciclo[n]pirroles,^{5,6,51} los cuales no presentan puentes *meso* entre las unidades del 2,2'-bipirrol. Por ejemplo, el ciclo[6]pirrol **107** se obtiene por acoplamiento oxidante en un sistema bifásico formado por DCM-HCl 1 M en presencia de FeCl₃ (Figura 1-32).⁶

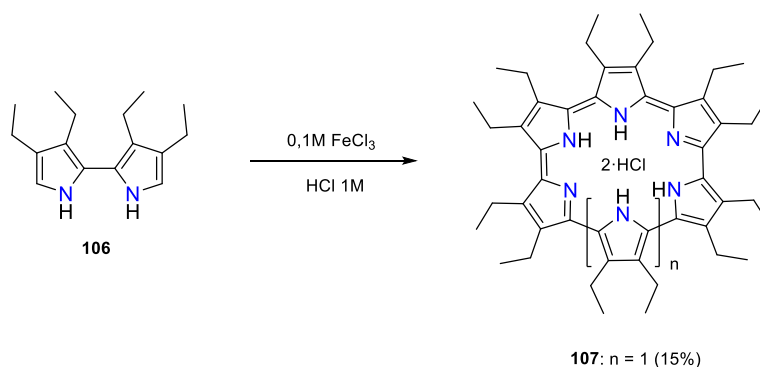


Figura 1-32: Síntesis del ciclo[6]pirrol **107** (Seidel y col.).⁶

La presencia de HCl en la reacción juega un papel muy importante, genera el medio ácido necesario para que se produzca la reacción y, además, tiene un efecto de plantilla en la formación del ciclo[6]pirrol **107**. Cabe destacar que en la reacción de formación del ciclo[6]pirrol **107** se obtienen también el ciclo[7]pirrol **108** y el ciclo[8]pirrol **109**. Al aplicar al mismo 2,2'-bipirrol la misma metodología con H₂SO₄, en vez de HCl, se obtiene mayoritariamente el ciclo[n]pirrol de n = 8 unidades (**109**), ya que el sulfato es un anión más grande y no permite la formación de ciclo[n]pirroles de n = 6 y 7.^{5,6}

El ciclo[6]pirrol **107** presenta aplicaciones en diversos campos de la química como sensores de aniones debido a su gran cavidad, como la aplicación descrita por Melfi y col.⁵² para la complejación con uranio mediante la formación de un complejo de **107** con el catión uranilo (Figura 1-33). En éste caso, el compuesto **107** sufre una oxidación, de modo que pasa de 22 electrones n a 20 electrones n en su senda de deslocalización electrónica(**110**), de un compuesto aromático ($4n+2$, $n = 5$) a un compuesto antiaromático ($4n$, $n = 5$).⁵²

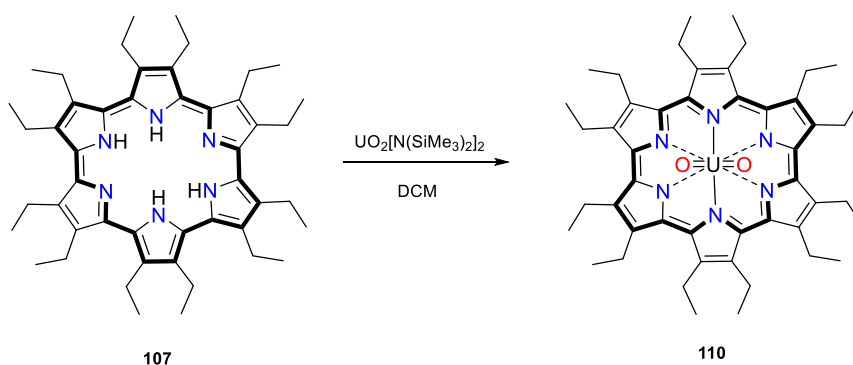


Figura 1-33: Síntesis del complejo con uranio del ciclo[6]pirrol (**110**) (Melfi y col.).⁵²

1.3.1.4. Heptafricanas

Las heptafricanas son un grupo reducido de porfirinas expandidas. Entre el año 1999 y 2001, Seidel y col. describieron la obtención diversas heptafricanas a partir de derivados del 2,2'-bipirrol y de terpirroles por acoplamientos de MacDonald.^{53,54} Para la preparación del macrociclo **112**, Seidel parte del 2,2'-bipirrol **31** con una metodología que consiste de dos pasos sintéticos. Para ello, se forma en primer lugar un intermedio abierto **111** y estable. Finalmente, se trata con $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para realizar un acoplamiento oxidante y formar la heptafrina **112** (Figura 1-34).⁵⁴

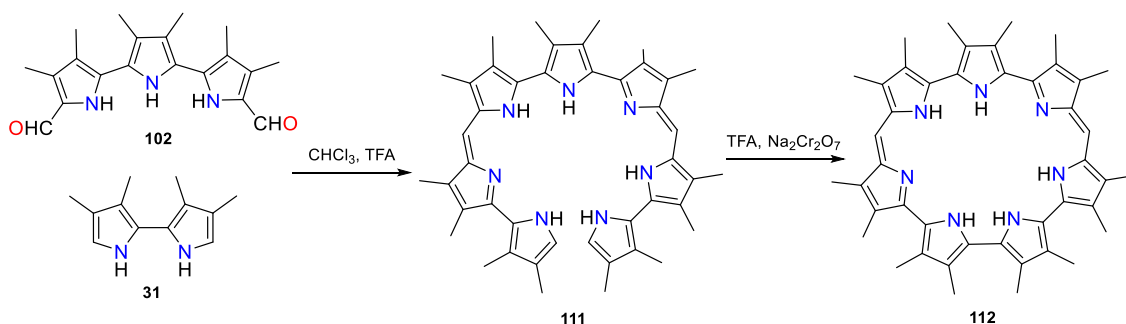


Figura 1-34: Síntesis de la heptafrina **112** (Seidel y col.).⁵⁴

En 2003, Seidel y col. describieron la obtención del ciclo[7]pirrol **108** mediante la misma metodología aplicada para la síntesis de ciclo[6]pirroles. En este caso, en la obtención del ciclo[7]pirrol **108** tiene lugar la pérdida de un pirrol (Figura 1-35).⁶

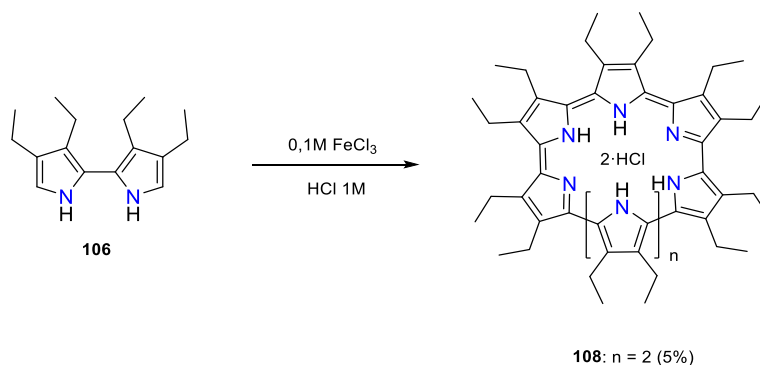


Figura 1-35: Síntesis del ciclo[7]pirrol **108** (Seidel y col.).⁶

1.3.1.5. Octafirinas

Las octafirinas se obtienen mediante acoplamiento oxidante de oligómeros pirrólicos.⁵⁴⁻⁵⁸ La primera octafirina (**114**) fue preparada por Seidel y col.⁵⁴ mediante una síntesis en dos etapas. Se obtiene por una metodología similar a la heptafirina **112**, a través de un intermedio abierto que posteriormente se cicla para formar el macrociclo **114**.⁵⁴

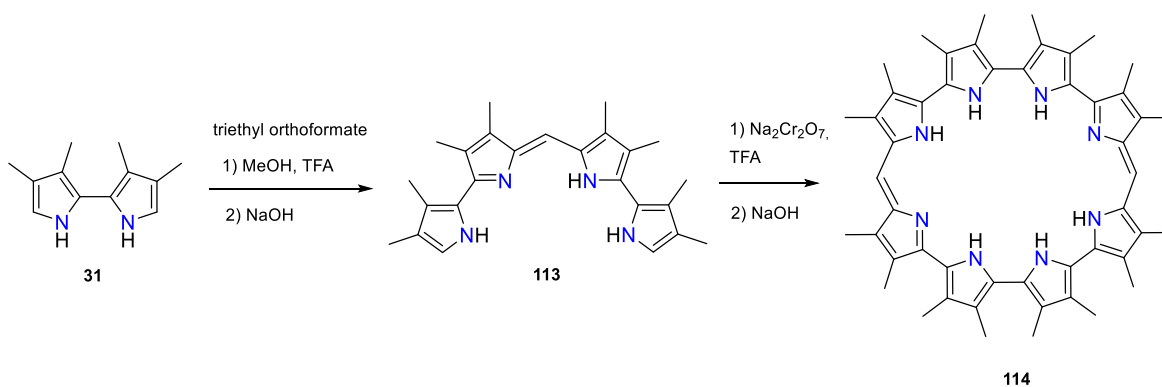


Figura 1-36: Síntesis de la octafirina **114**.⁵⁴

Por otra parte, Seidel y col. también desarrollaron la octafirina **109** sin puentes *meso*, obtenida a partir de un acoplamiento oxidante del 2,2'-bipirrol (Figura 1-37),⁵ se trata de un ciclo[8]pirrol. Para la formación del ciclo[8]pirrol **109** se realiza la misma metodología aplicada para la

formación del ciclo[6]pirrol **107** y del ciclo[7]pirrol **108**, pero en éste caso se utiliza el ácido sulfúrico (Figura 1-37).⁵

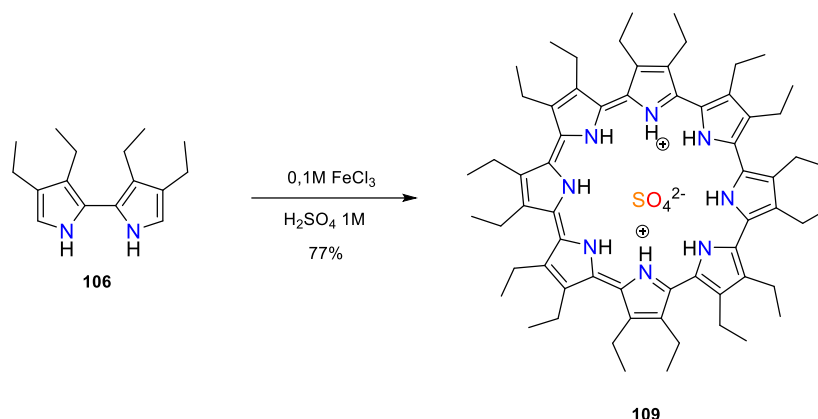


Figura 1-37: Síntesis del ciclo[8]pirrol **109** (Seidel y col.).⁵

Se obtiene el ciclo[8]pirrol **109** con un rendimiento cercano al 80%. Esta nueva porfirina sin puentes meso, con 30 electrones π , en su senda de deslocalización electrónica, y una estructura prácticamente plana, verificada por difracción de rayos X, presenta una configuración aromática según la regla de Hückel ($4n+2$, $n = 28$).⁵

Los espectros de UV-Vis de los ciclo[n]pirroles muestra un desplazamiento batocrómico de la banda tipo Q a medida que el macrociclo crece en pirroles, pasando de un máximo a 792 nm (ciclo[6]pirrol, **107**) a 936 nm (ciclo[7]pirrol, **108**), y a 1112 nm (ciclo[8]pirrol, **109**). Este fenómeno se debe al aumento de la senda de deslocalización de electrones tipo π de los macrociclos **107** – **109**, que pasan de 22, a 26 y finalmente a 30 electrones π ($4n+2$, $n = 5, 6, 7$).^{5,6}

1.3.1.6. Porfirinas expandidas con más de 8 pirroles

La obtención de porfirinas expandidas de más de 8 miembros continúa siendo hoy en día un reto para la química sintética. Mientras que la obtención de ciclo[n]tiofenos de gran tamaño se ha conseguido por diferentes grupos de investigación,^{59–62} pocos ejemplos existen en la literatura de porfirinas expandidas de 10 o 12 pirroles.^{63–65}

Un ejemplo reciente, 2013, es la preparación del ciclo[6]pirrol[3]tiofeno **115** mediante una síntesis electroquímica a partir del 2,5-bipirroliltiofeno (Figura 1-38).⁶² Éste compuesto es el ciclo[n]pirrol más grande que se ha sintetizado. El máximo del espectro de absorción se sitúa en

los 1200 nm. El gran tamaño de su cavidad debería permitir su coordinación con diferentes metales y aniones.

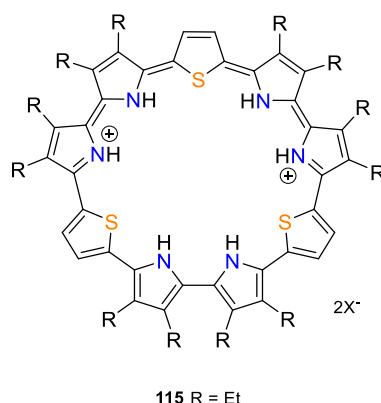


Figura 1-38: Ciclo[6]pirrol[3]tiofeno **115** (Bui y col.).⁶¹

Entre las porfirinas expandidas con 10 pirroles se encuentra la turcasarina (**117**), descrita por Sessler y col. en 1994 (Figura 1-39).^{48,63} Este porfirinoide contiene 10 unidades de pirrol y presenta dos conformaciones en forma de ocho que se pueden interconvertir en función de la temperatura pasando por un intermedio circular.

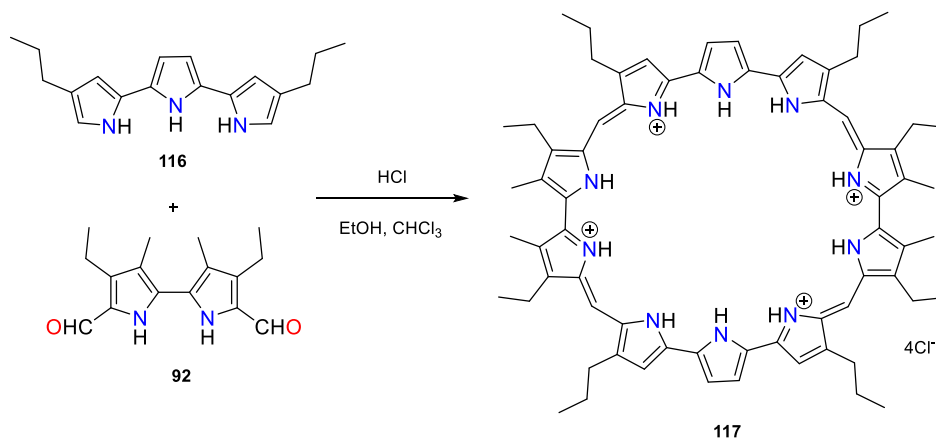


Figura 1-39: Síntesis de la Turcasarina **117** (Sessler y col.).⁶³

El récord en lo que respecta a la porfirina más grande obtenida hasta el momento, lo ostentan Setsune y col.⁶⁴ que en 1999 publicaron la obtención de la dodecafirina (**119**) y la hexadecafirina (**120**) por reacción de **106** con el benzaldehído **118** (Figura 1-40). La reacción genera cuatro compuestos diferentes, una hexafirina, una octafirina, **119** y **120**.⁶⁶

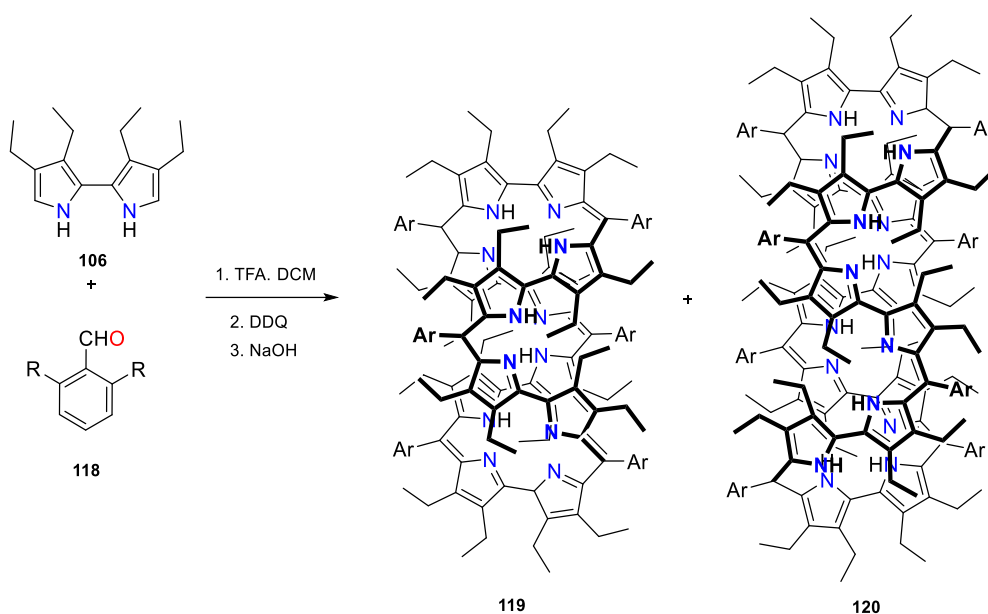


Figura 1-40: Síntesis de la dodecafirina (**119**) y la hexadecafirina (**120**) (Setsune y col.).⁶⁴

Las estructuras de estado sólido de **119** y **120** revelan la presencia de una cavidad cilíndrica de unos 10 Å de diámetro. Esta gran cavidad habría de permitir la coordinación de moléculas de un tamaño mayor a los aniones hasta ahora estudiados como el sulfato o el cloruro.

Recientemente, Osuka y col. en 2008 publicaron la síntesis de otro tipo de dodecafirina obtenida como subproducto de la síntesis de una rubirina.⁶⁵ La oxidación con DDQ o la metalación reductora de esta dodecafirina obtenida por Osuka y col. ha generado los macrociclos más grandes aromáticos y antiaromáticos de Hückel hasta la fecha.^{67,68}

1.3.1.7. 2,2'-bipirroles en macrociclos no conjugados

En la mayoría de casos los porfirinoides obtenidos con 2,2'-bipirroles en su estructura presentan conjugación en el anillo aromático. Sin embargo, hay algunos macrociclos obtenidos a partir de enlaces del tipo amida o cetonas en vez de aldehídos que generan macrociclos no conjugados, es el caso de los calix[n]pirroles (**121**) o los bipirrol[2]catenanos (**122**) (Figura 1-41).

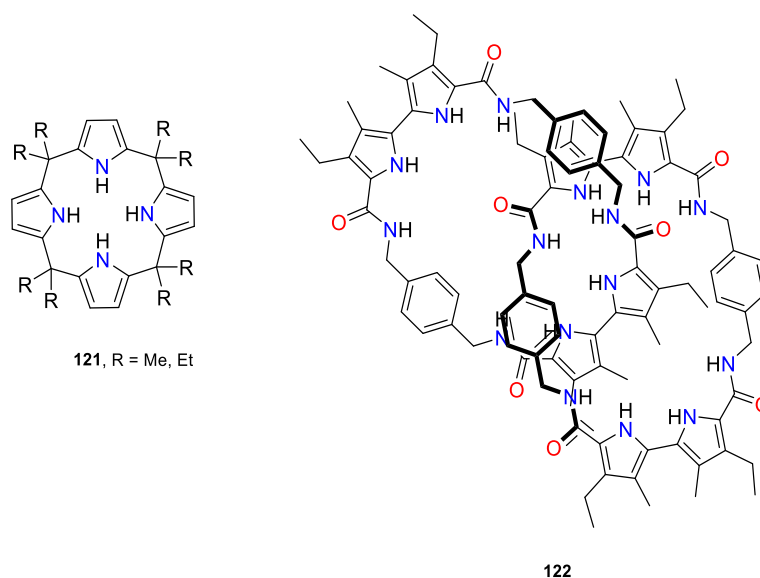


Figura 1-41: Calix[4]pirrol **121** y 2,2-bipirrol[2]catenano **122**.

Los calix[n]pirroles son análogos no conjugados a las porfirinas, ya que se basan en la misma metodología sintética pero en vez de utilizar aldehídos como electrófilos, se usan cetonas. Los calix[n]pirroles fueron descubiertos por Baeyer y col. en 1886,⁶⁹ pero no fue hasta los años 90 cuando Sessler y col.⁷⁰ describieron el uso de los calix[n]pirroles como sensores de aniones.^{71–74} El 2003 Sessler y col. describieron la síntesis y caracterización de un nuevo tipo de calix[n]pirrol, el calix[n]bipirrol (**124** y **125**),⁷⁵ capaz de complejar aniones de mayor tamaño (Figura 1-42).⁷⁶ Este tipo de productos presentan aplicaciones potenciales en el campo de los sensores de aniones como el Cl^- ,⁷⁷ o más recientemente descrito para el anión SO_4^{2-} .⁷⁸

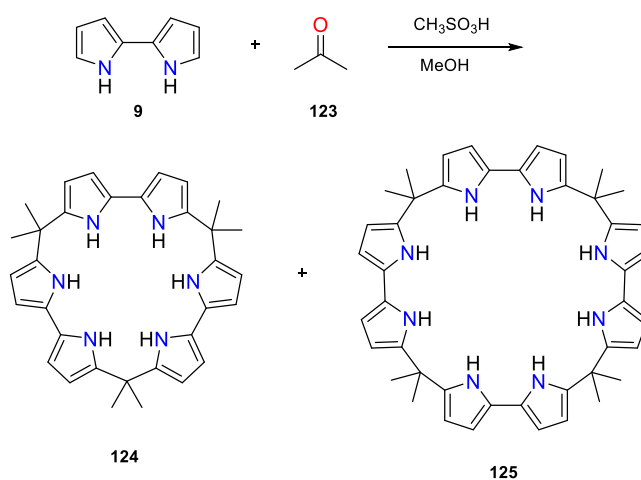


Figura 1-42: Síntesis de calix[n]bipirroles **124** y **125** ($n = 3$ o 4) (Sessler y col.).⁷⁵

Por otra parte, los bipirrol[2]catenanos (**122**) se obtienen por reacción de un cloruro de ácido del 2,2'-bipirrol con una diamina (**126**), para posteriormente ciclarse con **127** y obtener **122** (Figura 1-43). Estos macrociclos también presentan aplicaciones potenciales como sensores de aniones.⁷⁹

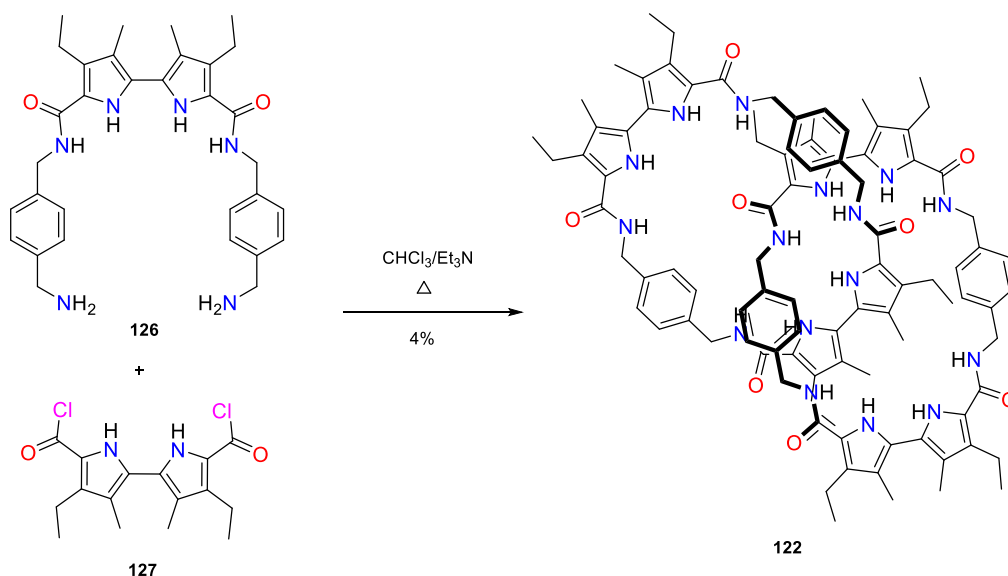


Figura 1-43: Síntesis de 2,2'-bipirrol[2]catenano **122** (Andrievsky y col.).⁷⁹

1.3.2. Los 2,2'-bipirroles en polímeros conjugados

1.3.2.1. *Introducción*

En 1963, Weiss y col. describieron la síntesis del polipirrol, preparado por pirólisis del tetrayodopirrol en presencia de un gas inerte y yodo.⁸⁰ El polipirrol fue obtenido como una masa negra e insoluble en disolventes orgánicos. En ese momento, poco se entendió del descubrimiento y las propiedades de este polímero. Fue en 1977 que MacDiarmid, Shirakawa y Heeger publicaron las propiedades conductoras del poliacetileno dopado cuando la química de los polímeros conjugados y del polipirrol atrajo el interés de la comunidad científica (Figura 1-44).^{81,82}

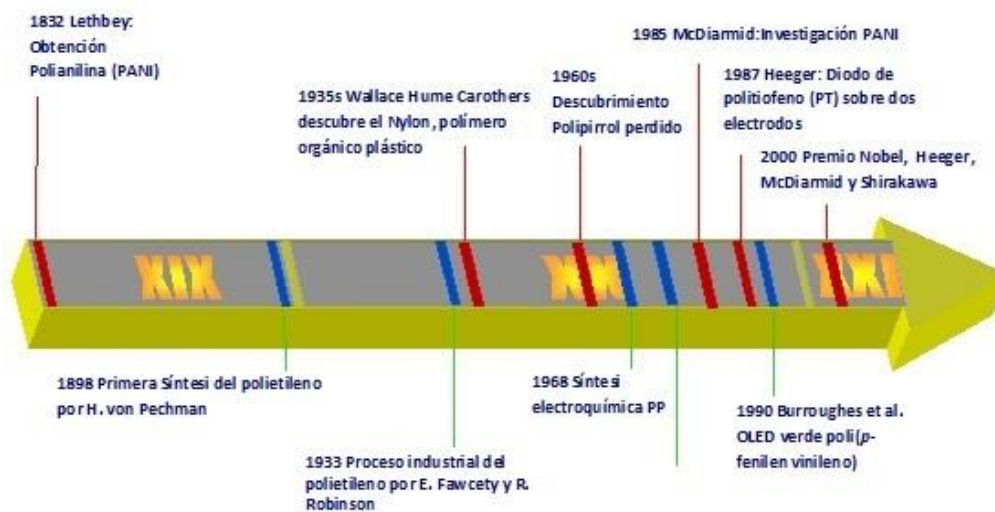


Figura 1-44: Cronología de la evolución de los polímeros conjugados.⁸¹

El poliacetileno es uno de los polímeros conjugados más estudiados, sin embargo, éste presenta algunas limitaciones, entre ellas una elevada inestabilidad en presencia de aire. Era necesario el desarrollo de nuevos polímeros conjugados estables y que tuviesen buenas propiedades ópticas.⁸¹

El polipirrol es quizás el polímero conjugado que más expectación ha generado, pues presenta elevados valores de conductividad, una gran resistencia a la oxidación, es muy estable y tiene aplicaciones médicas. El problema del polipirrol es su gran insolubilidad y el difícil acceso a los productos de partida, que además presentan metodologías complejas de sustitución.

La obtención de polipirroles se ha desarrollado tanto químicamente como electroquímicamente. El primer ejemplo de síntesis electroquímica fue descrito por Diaz y col. en 1968 cuando obtuvieron un film de polipirrol al exponer una disolución de pirrol en ácido sulfúrico a un potencial de oxidación.⁸³ Mientras que los politiofenos han estado ampliamente estudiados por muchísimos autores, tanto en aplicaciones para dispositivos electrocrómicos o baterías recargables,⁸⁴⁻⁸⁷ hasta el momento la obtención de polipirroles solubles con buenas propiedades ópticas y de conductividad se ha relegado a unos pocos trabajos, debido en parte a la difícil sustitución de estas moléculas.

1.3.2.2. Polímeros con 2,2'-bipirrol

La mayoría de polipirroles descritos en la literatura se preparan mediante métodos electroquímicos,⁸⁸ por los cuales se forma un bipirrol electroquímicamente y éste reacciona de forma sucesiva para formar un polímero. Así Nadeau y col. describieron la obtención de un polinaftobipirrol (**130**) mediante un acoplamiento electroquímico, para ello primero se forma el bipirrol **129** a partir de **128** y posteriormente la oxidación de éste genera el polímero **130** (Figura 1-45).⁸⁹ Estos polímeros muestran un comportamiento electrocrómico.⁸¹

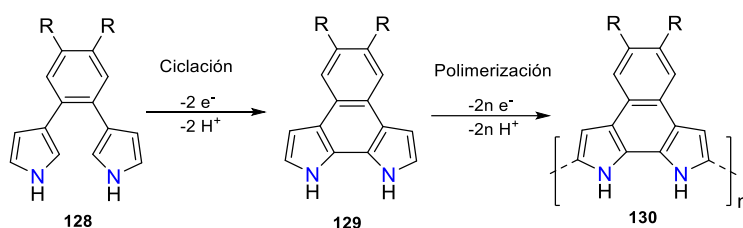


Figura 1-45: Síntesis de un polinaftobipirrol **130** (Nadeau y col.).⁸⁹

En 2010, Roznyatovskiy y col. proponen una mejora del polímero descrito por Nadeau en 2004. Al añadir cadenas alquílicas en la posiciones β pirrólicas libres del pirrol (**131**) se induce una síntesis regioselectiva por acoplamiento de las posiciones 2 y 2' de los pirroles (**132** y **133**) (Figura 1-46).⁹⁰

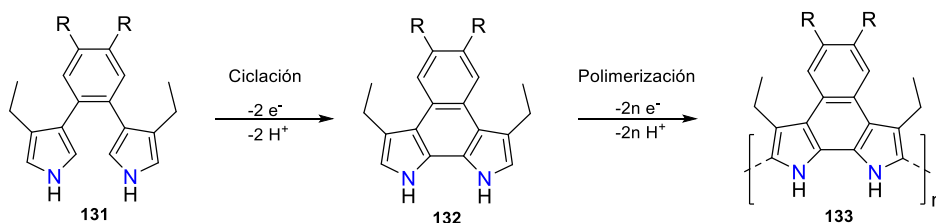


Figura 1-46: Síntesis de un polinaftobipirrol **133** regioselectivo (Roznyatovskiy y col.).⁹⁰

Entre los trabajos más orientados a la síntesis electroquímicas de 2,2'-bipirroles que cabe citar son los de Mirsky y col., y Benincori y col., entre otros.⁹¹⁻⁹⁴ Mirsk y col. describen la polimerización de los 4,4'-dialcoxi-2,2'-bipirroles para obtener un polímero estable con una conductividad relativamente alta en un rango de pH comprendido entre 2-5.⁹³ Por otro parte, Benincori y col. realizaron un estudio del efecto de los diversos sustituyentes en el 2,2'-bipirrol y de cómo estos afectan a la cadena polipirrólica y a sus propiedades eléctricas.⁹⁴

Pocos polipirroles se han obtenido por acoplamiento químico mediante metodologías tales como la reacción de Stille y Suzuki. Entre ellas cabe destacar el trabajo de Nguyen y col. que en 2012 describieron la formación de un polímero **137** derivado de un tienodipirrol **134**, con sus posiciones NH metiladas, mediante la reacción de Stille (Figura 1-47).⁹⁵

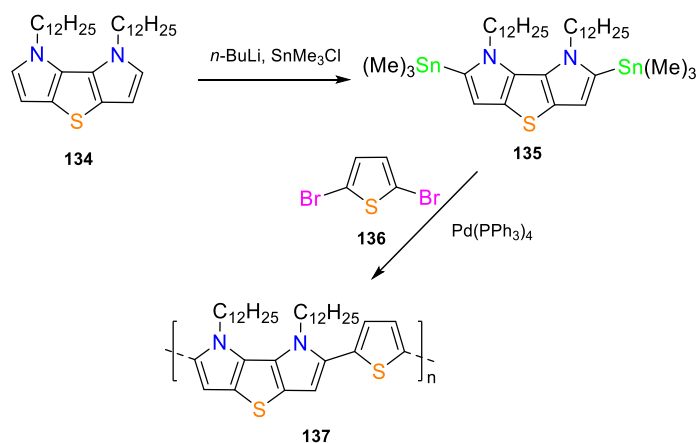


Figura 1-47: Síntesis de un politienobipirrol **137** (Nguyen y col.).⁹⁵

Las cadenas presentes en los grupos NH del bipirrol **134** tienen dos funciones: actuar como grupo protector del grupo NH para la síntesis del derivado diestannilado **135**, y dotar de solubilidad el polímero resultante **137**.

En contraposición a los polímeros obtenidos por métodos oxidantes o electroquímicos, existen poco trabajos en los que se obtienen polipirroles del 2,2'-bipirrol por métodos químicos, probablemente debido a la dificultad en la formación de grupos reactivos para formar enlaces C-C. Es por eso que la formación de polipirroles por métodos electroquímicos siempre ha sido el método más utilizado.

1.4. Objetivos de la Tesis

Se propone el uso de los 2,2'-bipirroles **79** obtenidos mediante la metodología descrita por Sánchez-García y col.²⁵ para la síntesis de oligómeros macrociclos y polímeros a partir de un derivado disustituido del 2,2'-bipirrol que permita la derivatización de dichos productos. La síntesis de Sánchez-García y col. permite la obtención de 2,2'-bipirroles estables en una reacción “*one-pot*” con rendimientos de hasta el 50%, en una escala de gramos. El uso de estos 2,2'-bipirroles debería permitir la obtención de intermedios estables para la síntesis de estructuras complejas. Estos nuevos macrociclos y polímeros presentarían sustitución en sus posiciones 3,3' y 4,4' del bipirrol, lo que difiere completamente con los productos descritos ya que permitiría su derivatización en dichas posiciones. Además, la utilización de estos derivados del 2,2'-bipirrol debería dar acceso a la obtención de nuevos macrociclos y polímeros no descritos en la literatura.

Los objetivos propuestos son los siguientes:

- Obtención de un derivado dihalogenado del 2,2'-bipirrol estable **79** que permita la derivatización del 2,2'-bipirrol mediante reacciones de heteroacoplamiento (reacciones de Suzuki o Stille).
- Síntesis de oligómeros del 2,2'-bipirrol y estudio de sus propiedades ópticas y electrónicas.
- Desarrollo de una metodología que permita la obtención de un cuaterpirrol estable y reactivo a partir de los 2,2'-bipirroles **79**, y su posterior aplicación en la síntesis de porfirinas expandidas.
- Desarrollo de una metodología que permita la obtención de un sexipirrol estable y reactivo a partir de los 2,2'-bipirroles **79**, y su posterior aplicación en la síntesis de porfirinas expandidas.
- Síntesis y caracterización de polímeros conjugados del 2,2'-bipirrol mediante reacciones de acoplamiento organometálico u oxidante.

1.5. Bibliografía

- (1) Young, I. S.; Thornton, P. D.; Thompson, A. *Nat. Prod. Rep.* **2010**, 27, 1801–1839.
- (2) Rapoport, H.; Holden, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *XXIX*, 630–635.
- (3) Vogel, E.; Köcher, M.; Schmickler, H.; Lex, J. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1986**, 25, 257–259.
- (4) Bauer, V. J.; Clive, D. L. J.; Dolphin, D.; Paine, J. B.; Harris, F. L.; King, M. M.; Loder, J.; Wang, S. W. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6429–6436.
- (5) Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41, 1422–1425.
- (6) Köhler, T.; Seidel, D.; Lynch, V.; Arp, F. O.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6872–6873.
- (7) Sessler, J. L.; Karnas, E.; Sedenberg, E. In *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Naomaterials*; 2012; pp. 1–48.
- (8) Sessler, J. L.; Seidel, D. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, 42, 5134–5175.
- (9) Webb, J. L. A.; Threlkeld, R. R. *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 1406–1412.
- (10) Webb, J. *J. Org. Chem.* **1953**, 1413–1417.
- (11) Fuhlhage, D. W.; VanderWerf, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6249–6254.
- (12) Rapoport, H.; Castagnoli, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2178–2181.
- (13) Grigg, R.; Johnson, A. W.; Wasley, J. W. F. *J. Chem. Soc.* **1963**, 359.
- (14) Bordner, J.; Rapoport, H. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3824–3828.
- (15) Itahara, T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 49b.
- (16) Grigg, R.; Johnson, A. W. *J. Chem. Soc.* **1964**, 3315.
- (17) Dolphin, D.; Grigg, R.; Johnson, A. W.; Leng, J. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1460.
- (18) Paine, J. B.; Woodward, R. B.; Dolphin, D. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2826–2835.
- (19) Boger, D.; Patel, M. *J. Org. Chem.* **1988**, 66, 1405–1415.
- (20) Arad, O.; Morros, J.; Batllori, X.; Teixidó, J.; Nonell, S.; Borrell, J. I. *Org. Lett.* **2006**, 8, 847–850.

- (21) Nonell, S.; Bou, N.; Borrell, J.; Teixidó, J.; Villanueva, A.; Juarranz, A.; Cañete, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3405–3408.
- (22) Sanchez-Garcia, D.; Sessler, J. L. In *ICPP-4*; 2006.
- (23) Suzuki, M.; Miyoshi, M.; Matsumoto, K. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1980.
- (24) Jiao, L.; Hao, E.; Grac, M.; Vicente, H.; Smith, K. M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8119–8122.
- (25) Sánchez-García, D.; Borrell, J. I.; Nonell, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 77–79.
- (26) Dijkstra, H. P.; Ten Have, R.; Van Leusen, A. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5332–5338.
- (27) Arnbjerg, J.; Jiménez-Banzo, A.; Paterson, M. J.; Nonell, S.; Borrell, J. I.; Christiansen, O.; Ogilby, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5188–5199.
- (28) Stockert, J. C.; Cañete, M.; Juarranz, A.; Villanueva, A.; Horobin, R. W.; Borrell, J. I.; Teixidó, J.; Nonell, S. *Curr. Med. Chem.* **2007**, *14*, 997–1026.
- (29) García-Díaz, M.; Sánchez-García, D.; Soriano, J.; Sagristà, M. L.; Mora, M.; Villanueva, A.; Stockert, J. C.; Cañete, M.; Nonell, S. *Medchemcomm* **2011**, *2*, 616.
- (30) Sánchez-García, D.; Sessler, J. L. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 215–232.
- (31) Dosselli, R.; Tampieri, C.; Ruiz-González, R.; De Munari, S.; Ragàs, X.; Sánchez-García, D.; Agut, M.; Nonell, S.; Reddi, E.; Gobbo, M. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 1052–1063.
- (32) Rosàs, E.; Santomá, P.; Duran-Frigola, M.; Hernandez, B.; Llinàs, M. C.; Ruiz-González, R.; Nonell, S.; Sánchez-García, D.; Edelman, E. R.; Balcells, M. *Langmuir* **2013**, *29*, 9734–9743.
- (33) Ragàs, X.; Sánchez-García, D.; Ruiz-González, R.; Dai, T.; Agut, M.; Hamblin, M. R.; Nonell, S. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 7796–7803.
- (34) Sessler, J. L.; Cyr, M. J.; Lynch, V.; McGhee, E.; Ibers, J. a. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2810–2813.
- (35) Barton, D. H. R.; Zard, S. Z. *Chem. Commun.* **1985**, 1098.
- (36) Judy, M. M.; Matthews, J. L.; Newman, J. T.; Skiles, H. L.; Boriack, R. L.; Sessler, J. L.; Cyr, M.; Maiya, B. G.; Nichol, S. T. *Photochem. Photobiol.* **1991**, *53*, 101–107.
- (37) Parmeswaran, D.; Pushpan, S. K.; Srinivasan, A.; Ravi Kumar, M.; Chandrashekar, T. K.; Ganesan, S. *Photochem. Photobiol.* **2003**, *78*, 487–495.
- (38) Král, V.; Davis, J.; Andrievsky, A.; Kralová, J.; Synytsya, A.; Poucková, P.; Sessler, J. L. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1073–1078.

- (39) Naumovski, L.; Ramos, J.; Sirisawad, M.; Chen, J.; Thiemann, P.; Lecane, P.; Magda, D.; Wang, Z.; Cortez, C.; Boswell, G.; Gyu Cho, D.; Sessler, J.; Miller, R. *Mol. Cancer Ther.* **2005**, *4*, 968–976.
- (40) Umezawa, K.; Tohda, K.; Lin, X. M.; Sessler, J. L.; Umezawa, Y. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *426*, 19–32.
- (41) Tabata, M.; Kaneko, K.; Murakami, Y.; Hisaeda, Y.; Mimura, H. *Microchem. J.* **1994**, *49*, 136–144.
- (42) Nishimoto, J.; Yamada, T.; Tabata, M. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *428*, 201–208.
- (43) Allen, W. E.; Sessler, J. L. *Chemtech* **1999**, *29*, 16.
- (44) Sessler, J. L.; Morishima, T.; Lynch, V. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1991**, *30*, 977–980.
- (45) Srinivasan, A.; Reddy, V. M.; Narayanan, S. J.; Sridevi, B.; Pushpan, S. K.; Ravikumar, M.; Chandrashekar, T. K. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 2598–2601.
- (46) Srinivasan, A.; Pushpan, S. K.; Ravikumar, M.; Chandrashekar, T. K.; Raja, R. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6671–6680.
- (47) Kumar, R.; Misra, R.; Chandrashekar, T. K.; Nag, A.; Goswami, D.; Suresh, E.; Suresh, C. H. *European J. Org. Chem.* **2007**, 4552–4562.
- (48) Saito, S.; Osuka, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342–4373.
- (49) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Vivian, A. E.; Lynch, V.; Scott, B. L.; Webster Keogh, D. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 591–594.
- (50) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Bucher, C.; Lynch, V. *Chem. Commun.* **2000**, 1473–1474.
- (51) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Bolze, F. R.; Koehler, T. Method for the preparation of cyclo[n]pyrroles via an oxidative coupling procedure. U.S. Patent No. 6,984,734, 2006.
- (52) Melfi, P. J.; Kim, S. K.; Lee, J. T.; Bolze, F.; Seidel, D.; Lynch, V. M.; Veauthier, J. M.; Gaunt, A. J.; Neu, M. P.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Fukuzumi, S.; Ohkubo, K.; Sessler, J. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5143–5145.
- (53) Bucher, C.; Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **2002**, 328–329.
- (54) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11257–11258.
- (55) Geier, G. R.; Grindrod, S. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6404–6412.
- (56) Anand, V. G.; Pushpan, S. K.; Venkatraman, S.; Dey, a.; Chandrashekar, T. K.; Joshi, B. S.; Roy, R.; Teng, W.; Senge, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8620–8621.

- (57) Kido, H.; Shin, J. Y.; Shinokubo, H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 13727–13730.
- (58) Werner dagger, a; Michels, M.; Zander, L.; Lex, J.; Vogel, E. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *38*, 3650–3653.
- (59) Zhang, F.; Götz, G.; Winkler, H. D. F.; Schalley, C. a; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 6632–6635.
- (60) Zhang, F.; Götz, G.; Mena-Osteritz, E.; Weil, M.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Bäuerle, P. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 781.
- (61) Bui, T. T.; Iordache, A.; Chen, Z.; Roznyatovskiy, V. V; Saint-Aman, E.; Lim, J. M.; Lee, B. S.; Ghosh, S.; Moutet, J.-C.; Sessler, J. L.; Kim, D.; Bucher, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5853–5859.
- (62) Bui, T.-T.; Escande, A.; Philouze, C.; Cioci, G.; Ghosh, S.; Saint-Aman, E.; Lim, J. M.; Moutet, J.-C.; Sessler, J. L.; Kim, D.; Bucher, C. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2013**, *17*, 27–35.
- (63) Sessler, J. L.; Weghorn, S. J.; Lynch, V.; Johnson, M. R. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33*, 1509–1512.
- (64) Setsune, J.; Katakami, Y.; Iizuna, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8957–8958.
- (65) Shimizu, S.; Cho, W. S.; Sessler, J. L.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2668–2678.
- (66) Setsune, J. I.; Maeda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12405–12406.
- (67) Yoneda, T.; Sung, Y. M.; Lim, J. M.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 13385–13389.
- (68) Soya, T.; Kim, W.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, n/a – n/a.
- (69) Baeyer, A. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1886**, *19*, 2184–2185.
- (70) *The Porphyrin Handbook: Synthesis and Organic Chemistry*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; Academic Press, 2000.
- (71) Gale, P. A.; Sessler, J. L.; Král, V. *Chem. Commun.* **1998**, 1–8.
- (72) Anzenbacher, P.; Jursíková, K.; Lynch, V. M.; Gale, P. a.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11020–11021.
- (73) Sharma, A.; Obrai, S.; Kumar, R. *J. Chem. Biol. Phys. Sci.* **2013**, *3*, 91–99.
- (74) Gale, P. a; Busschaert, N.; Haynes, C. J. E.; Karagiannidis, L. E.; Kirby, I. L. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 205–241.

- (75) Sessler, J. L.; An, D.; Cho, W. S.; Lynch, V. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 2278–2281.
- (76) Sessler, J. L.; An, D.; Cho, W. S.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13646–13647.
- (77) Sessler, J. L.; An, D.; Cho, W.-S.; Lynch, V.; Marquez, M. *Chem. Commun.* **2005**, *2*, 540–542.
- (78) Kim, S. K.; Lee, J.; Williams, N. J.; Lynch, V. M.; Hay, B. P.; Moyer, B. A.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15079–15085.
- (79) Andrievsky, A.; Ahuis, F.; Sessler, J. L.; Vogtle, F.; Gugat, D.; Moini, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9712–9713.
- (80) Street, G. B. In *Handbook of conducting Polymers*; Dekker, M., Ed.; New York, 1986; pp. 265–291.
- (81) Anguera, G.; Sánchez-García, D. *Afinidad* **2014**, *71*, 251–262.
- (82) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (83) A.F., D.; Bargon, J. In *Handbook of conducting Polymers*; Dekker, M., Ed.; New York, 1986; pp. 81–115.
- (84) Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *61*, 173–191.
- (85) Sergawie, A.; Admassie, S.; Mammo, W.; Yohannes, T.; Solomon, T. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2007**, *21*, 405–417.
- (86) Li, Y.; Vamvounis, G.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6900–6906.
- (87) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711–738.
- (88) Lindenberger, H.; Schäfer-Siebert, D.; Roth, S.; Hanack, M. *Synth. Met.* **1987**, *18*, 37–41.
- (89) Nadeau, J. M.; Swager, T. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7141–7146.
- (90) Roznyatovskiy, V. V.; Roznyatovskaya, N. V.; Weyrauch, H.; Pinkwart, K.; Tübke, J.; Sessler, J. L. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8355–8362.
- (91) Cihaner, A.; Mert, O.; Demir, A. S. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1333–1338.
- (92) Reynolds, J. R.; Katritzky, A. R.; Soloducho, J.; Belyakov, S.; Sotzing, G. a; Pyo, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7225–7227.
- (93) Broncová, G.; Anikin, S.; Lange, U.; Matějka, P.; Krondak, M.; Král, V.; Mirsky, V. M. *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 1035–1044.

- (94) Benincori, T.; Brenna, E.; Sannicolo, F.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Gatti, C.; Frigerio, G. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1480–1489.
- (95) Nguyen, H. Q.; Rainbolt, E. A.; Sista, P.; Stefan, M. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 425–430.

Capítulo 2.

Derivatización del 2,2'-bipirrol

Se obtienen derivados de los 2,2'-bipirroles **79** mediante reacciones de acoplamiento organometálico. Sus propiedades fisicoquímicas se estudian mediante técnicas de espectrofotometría y de difracción de rayos X.

2. Derivatización del 2,2'-bipirrol

2.1. Introducción

La síntesis de 2,2'-bipirroles descrita por Sánchez-García y col.¹ da acceso a estos compuestos mediante un protocolo “one-pot”, sin necesidad de realizar separaciones cromatográficas. Además, el procedimiento puede escalarse, de modo que es posible obtener 2,2'-bipirroles a escala de gramos con relativa facilidad (Figura 2-1).^{2,3}

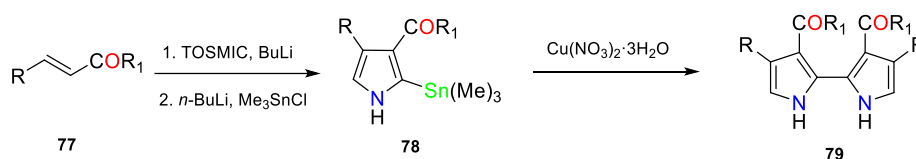


Figura 2-1: Síntesis del 2,2'-bipirrol, COR₁ = Éster (Sánchez-García y col.).¹

Los bipirroles **79** se caracterizan por presentar un grupo aceptor en la posición β. Este grupo es responsable de la relativa estabilidad del 2,2'-bipirrol. Mientras que, generalmente, los 2,2'-bipirroles deben almacenarse en frío y bajo atmósfera inerte de N₂ o Ar, los compuestos **79** pueden guardarse a temperatura ambiente durante meses.

Otra característica de este tipo de 2,2'-bipirroles es que las posiciones α son susceptibles de ser sustituidas. Así, por ejemplo, se puede plantear su derivatización mediante reacciones de química organometálica, tales como el acoplamiento de Stille o el de Suzuki. Para llevar a cabo tal estrategia se precisa de la formación de un derivado dihalogenado en las posiciones 5,5', como por ejemplo un derivado dibromado (Figura 2-2). Sessler y col. ya utilizaron la química organometálica con terpirroles para la obtención de un macrociclo de pirrol y piridina sin puentes meso.^{4,5}

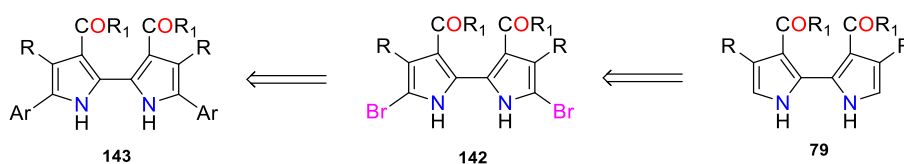


Figura 2-2: Análisis retrosintético de derivados 2,2'-bipirrol.

La bromación de anillos pirrólicos normalmente se realiza por tratamiento del anillo con *N*-bromosuccinimida (NBS) como agente de transferencia del átomo de bromo. La halogenación de pirroles suele ser bastante delicada, en especial en los casos en los que el pirrol no está sustituido con grupos aceptores. En estas circunstancias, es necesario realizar la bromación en frío en una temperatura comprendida entre -78 y 0 °C (Figura 2-3).⁶⁻¹⁰

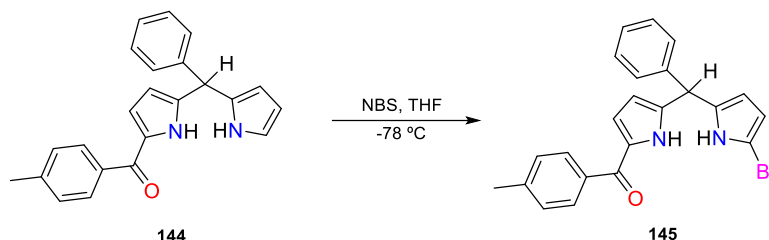


Figura 2-3: Síntesis de derivado bromado con NBS a -78 °C.⁸

Respecto a la utilización de halopirroles en acoplamientos organometálicos, hay que señalar que en la literatura se encuentran diversos ejemplos, siendo los más utilizados las reacciones de Stille, Suzuki y Sonogashira.¹¹ Todas estas reacciones tienen en común el uso de un catalizador, normalmente un complejo de paladio (Pd(0) o Pd(II)), junto con un derivado halogenado y un reactivo organometálico característico de cada tipo de reacción (Figura 2-4, Tabla 2-1).

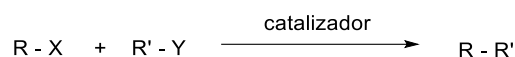


Figura 2-4: Reacción tipo acoplamiento organometálico.

Tabla 2-1: Condiciones de reacción para Suzuki, Stille y Sonogashira.¹¹

Reacción	X =	Y =	Disolvente	Base	Características
Suzuki	Halógenos y OTf	B(OR'') ₃	Dioxano DMF	Na ₂ CO ₃ TIOH Ba(OH) ₂ No O ₂	Organoboranos no tóxicos. Gran variedad de derivados comerciales.
Stille	Halógenos y OTf	Sn(R'') ₃	Tolueno, DMF, Dioxano	No O ₂	Gran tolerancia de grupos funcionales. Derivados de estaño muy tóxicos. No gran variedad de derivados comerciales.
Sonogashira	Halógenos y OTf	Alquino terminal	CuX (X = I, Cl o Br), Base: Et ₂ NH, Et ₃ N i-Pr ₂ NH No O ₂		Alquino terminal no necesita de derivatización. Normalmente reacción a T _{amb} .

Probablemente, la reacción de Suzuki es la reacción más versátil de este grupo dado que existe una gran diversidad de derivados organoboranos comerciales. Además, estos reactivos se pueden sintetizar con relativa facilidad (Figura 2-5).¹¹

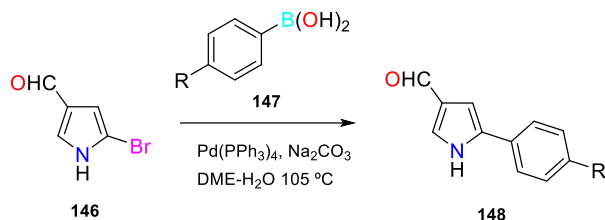


Figura 2-5: Ejemplo reacción de Suzuki.¹¹

La reacción de Suzuki procede mediante un mecanismo de tres etapas: adición oxidante, transmetalación y, finalmente, eliminación reductora (Figura 2-6). Una característica de este acoplamiento es la necesidad de la presencia de una base. La acción de esta base es doble: por una parte, cuaterniza el ácido borónico aumentando su nucleofilia en la etapa de transmetalación y, además, permite la formación de un alcoxicomplejo ($\text{R}_1\text{Pd(II)L}_2\text{-OR}$), el cual parece facilitar también la transmetalación.¹¹

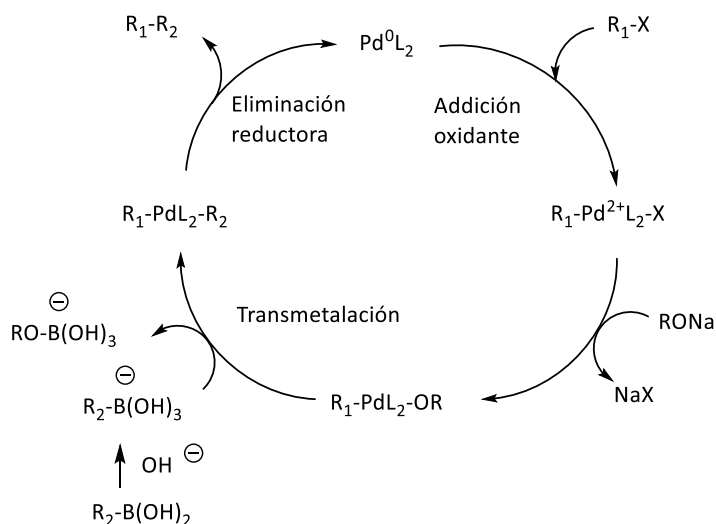


Figura 2-6: Mecanismo de la reacción de Suzuki.

Respecto a la reacción de Stille, hay que señalar que el mecanismo procede también en tres etapas como la reacción de Suzuki, pero en este caso el acoplamiento sucede en condiciones neutras (Figura 2-7, Figura 2-8). Dado que el derivado organoestánnico está unido a cuatro

restos, hay que precisar que el orden de transferencia de éstos sigue la secuencia alquinilo, alquenilo, arilo y bencilo. Es por ello que los reactivos normalmente usados contienen tres grupos alquilo, difíciles de transferir, generalmente butilo o metilo, y un cuarto que interviene en el acoplamiento.

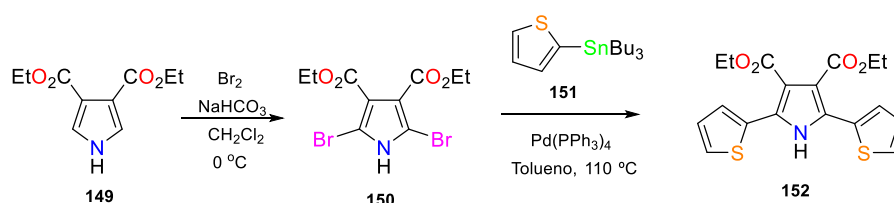


Figura 2-7: Ejemplo reacción de Stille.¹¹

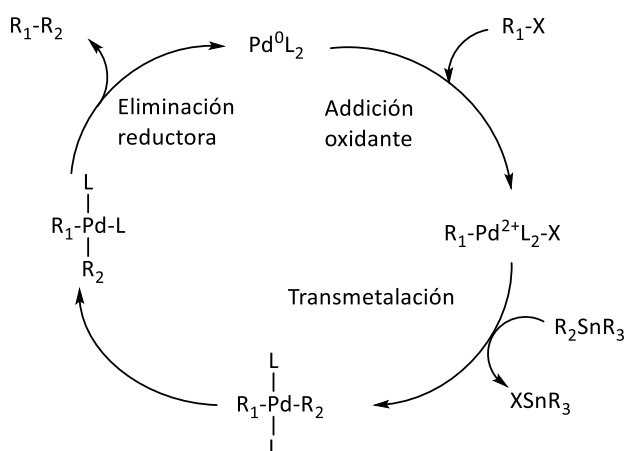


Figura 2-8: Mecanismo de la reacción de Stille.

Ambas reacciones de heteroacoplamiento tienen sus puntos débiles y sus puntos fuertes. El uso de una u otra reacción dependerá de la disponibilidad de reactivos comerciales o de la dificultad sintética que conlleve la obtención de derivados organoboranos u organoestánicos.

Por tanto, se decide explorar la funcionalización de los 2,2'-bipirroles de estructura **79**, mediante la aplicación de reacciones de Suzuki o Stille para obtener los bipirroles **143**. Para ello, se precisa disponer del derivado dibromado **142** correspondiente del 2,2'-bipirrol (Figura 2-9).

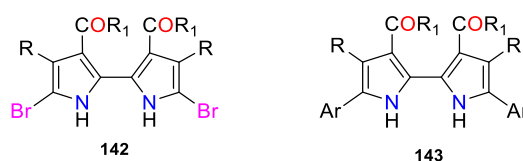


Figura 2-9: Estructura del bipirrol **142** y **143**.

2.2. Síntesis de los 2,2'-bipirroles BP01-6 y bromación

Con la finalidad de funcionalizar los bipirroles **79** mediante reacciones de acoplamiento organometálico, se han preparado los 2,2'-bipirroles **BP01-BP06**. Estos compuestos presentan grupos ésteres y cetonas en sus posiciones 3,3'. Los bipirroles con cetonas en la posición 3,3' habrían de permitir la formación de un benzobipirrol por acoplamiento intramolecular de McMurry. Por otra parte, con el fin de dotar de solubilidad los bipirroles se han incorporado cadenas alquílicas en la posición *para* de los grupos fenilo en 4,4', ya que se espera que algunos de los bipirroles con cetonas en la posición 3,3' puedan presentar una baja solubilidad sin la presencia de cadenas solubilizantes. Para la obtención de estos bipirroles se aplica la metodología descrita por Sánchez-García y col.¹² (Figura 2-10).

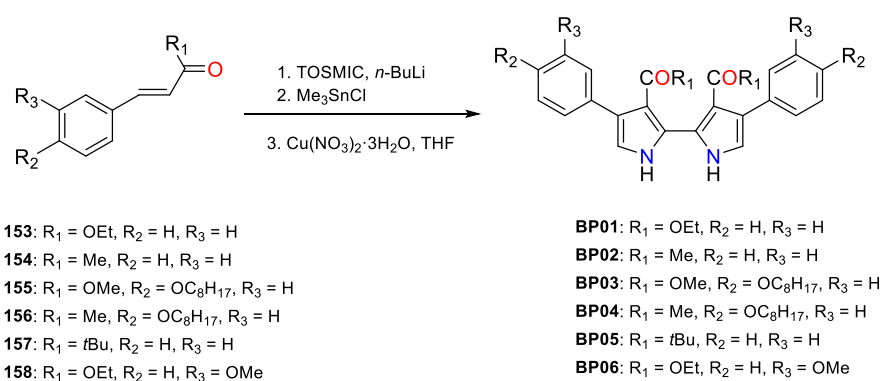


Figura 2-10: Síntesis de 2,2'-bipirroles **BP01-BP06** con la metodología descrita (Sánchez-García y col.).¹²

Para la obtención de los bipirroles **BP01-BP06** se necesita disponer de los cinamatos y enonas correspondientes. En el caso de **153**, **154**, **157** y **158** los precursores son comerciales. No obstante, **155** y **156** deben sintetizarse (Figura 2-11).¹³⁻¹⁵

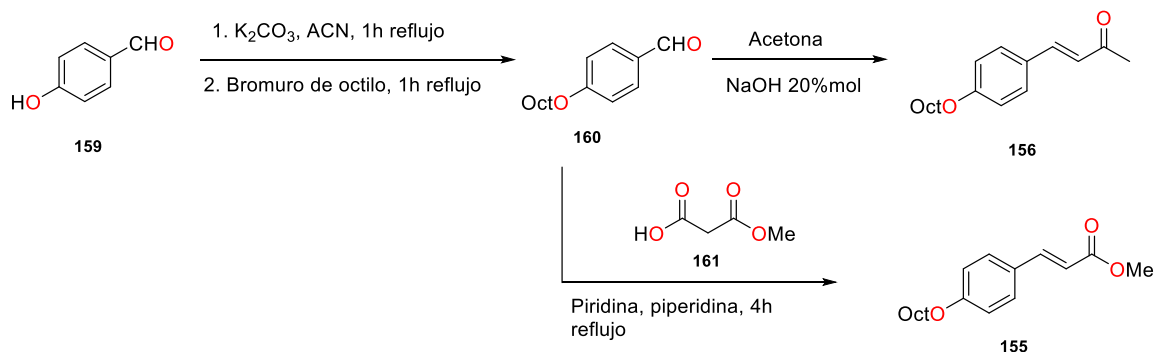


Figura 2-11: Síntesis del cinamato **155** y de la enona **156**.

Los bipirroles **BP01-BP06** se obtienen con rendimientos que van del 26 al 50%. En general, estos productos se aíslan por recristalización en AcOEt. No obstante, en el caso de **BP03** y **BP04** es preciso purificarlos por columna cromatográfica de sílice, dado que son muy solubles en disolventes orgánicos, seguramente, debido a la presencia de las cadenas octílicas. También, se explica el bajo rendimiento con el que se aíslan **BP03** y **BP04** (26 y 32%) debido a la presencia de las cadenas alquílicas y al gran impedimento estérico que producen.

Por otra parte, el bipirrol **BP02**, que contiene grupos metilcetona, presenta una solubilidad inferior a la de su homólogo con ésteres, el bipirrol **BP01**. El rendimiento de **BP02** ha sido más elevado que el del resto de 2,2'-bipirroles, posiblemente debido a una precipitación del producto durante el acoplamiento con cobre del derivado diestannilado.

Obtenidos los 2,2'-bipirroles, se procede a la obtención de sus derivados dibromados. Para ello, los 2,2'-bipirroles se disuelven en THF y se añade, gota a gota, una disolución con 2,1 eq. de NBS en THF a temperatura ambiente (Figura 2-12).¹⁶ Al bipirrol **BP06** no se le realiza la bromación, éste se utilizará en el capítulo 3.

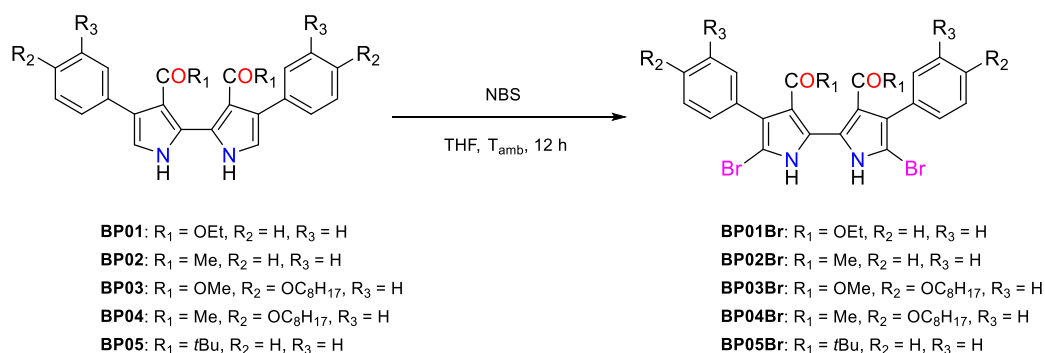


Figura 2-12: Síntesis de derivados dibromados de los 2,2'-bipirroles **BP01Br-BP05Br** con NBS en THF.

El aislamiento de los productos dibromados es sencillo y consiste en lavar con agua la disolución del derivado dibromado en DCM para eliminar la succinimida. Una vez eliminado el disolvente se realizan unos lavados del sólido resultante con acetato de etilo para rendir el producto puro. Únicamente en el caso de los productos **BP03Br** y **BP04Br** se debe de realizar una columna cromatográfica con el fin de obtener el producto puro. Los derivados dibromados **BP01Br** - **BP05Br** se obtienen con rendimientos comprendidos entre el 73 y el 93%.

Hay que destacar que durante la realización de la columna cromatográfica para los derivados **BP03Br** y **BP04Br** se observa la presencia de un producto minoritario de color marrón oscuro. De acuerdo con los datos espectroscópicos, se concluye que se trata de un compuesto

tribromado, estando este tercer átomo de bromo ligado al nitrógeno de uno de los anillos de 2,2'-bipirrol. La formación de este derivado tribromado se cree es debida al ligero exceso de NBS que se añade a la reacción. Así, cuando se utilizan cantidades estequiométricas de 2,2'-bipirrol y NBS no se observa la presencia de este subproducto.

2.3. Síntesis de derivados del 2,2'-bipirrol mediante reacciones de química organometálica

Una vez obtenidos los bipirroles dibromados **BP01Br** - **BP04Br** se procede al estudio de su reactividad respecto a las reacciones de Suzuki y Stille. Las reacciones de Stille y Suzuki aplicadas al **BP05Br** no se describen en éste capítulo, se explican posteriormente en los capítulos 3, 4 y 5

La reacción de Suzuki se lleva a cabo sólo con los bipirroles sustituidos con el grupo metilcetona en su posición 3,3' (**BP02Br** y **BP04Br**). La presencia de un grupo éster en la posición 3,3' podría suponer la saponificación de éste en el medio básico que se realiza la reacción. En cambio, la reacción de Stille se efectuará con todos los 2,2'-bipirroles, al realizarse en condiciones neutras.

Ambas reacciones se pueden realizar mediante calefacción tradicional, a una temperatura comprendida entre los 60 - 100 °C según la bibliografía. Sin embargo, en el caso de los bipirroles **BP01Br** - **BP04Br** estas transformaciones precisan de tiempos de reacción bastante largos que pueden comprender entre 12-24 h para la reacción de Suzuki y unas 48 h para la reacción de Stille.

Por esta razón, en la presente tesis se ha desarrollado una metodología basada en el uso de calefacción por microondas para la obtención de derivados del 2,2'-bipirrol con reacciones de Suzuki y Stille. Este procedimiento reduce el tiempo de reacción de 24 h a 1,5 h (Reacción de Suzuki), y de 48 horas a 3h (Reacción de Stille). Esta disminución del tiempo de reacción viene dada, en parte, por un aumento de la temperatura de reacción. En la reacción de Suzuki se trabaja a 120 °C mientras que en la reacción de Stille se llega a temperaturas de 140 °C.

Aplicando esta metodología, se obtienen los productos **BP01.X** – **BP04.X** (X = 1-4 para **BP01** y **BP03**, y X = 1-2, 5-6 para **BP02** y **BP04**) (Figura 2-13). Para los compuestos **BP01.X** – **BP04.X** (X = 1-4 para **BP01** y **BP03**, y X = 1-2 para **BP02** y **BP04**) se lleva a cabo la reacción de Stille con los derivados de estaño **162** - **165** comerciales.¹⁷ En cambio, para la realización de la reacción de Suzuki se aplican dos metodologías diferentes. Para los compuestos **BP02.5** y **BP04.5** se realiza la reacción en medio DMF-Na₂CO₃ 2 M, usando como catalizador el PdCl₂(dppf) y el derivado

borónico **166**.¹¹ Mientras que para los compuestos **BP02.6** y **BP04.6** se utiliza una variante que utiliza el sistema dioxano- Cs_2CO_3 0,8 M con $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y el derivado borónico **167**.¹⁶ Esta modificación es necesaria, ya que usando la metodología inicial se genera una impureza que no se ha podido eliminar ni por recristalización ni por cromatografía. Los rendimientos obtenidos varían desde un 27% para el compuesto **BP04.5**, hasta un 97% para el compuesto **BP02.1** (Tabla 2-2).

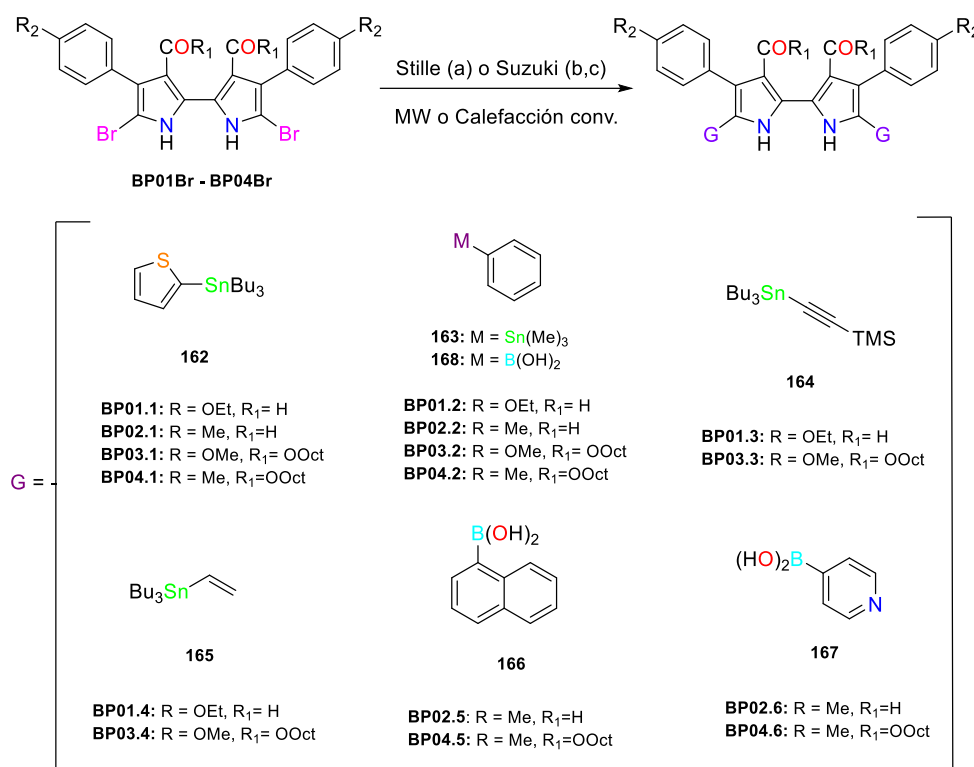


Figura 2-13: Obtención de los 2,2'-bipirroles **BP01.1-4**, **BP02.1-2**, **BP02.5-6**, **BP03.1-4**, **BP04.1-2**, y **BP04.5-6**. a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y tolueno, con MW 3 h a 140 °C, con calefacción convencional 48 h a 105 °C. b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y dioxano: Cs_2CO_3 0.8M (8:2), con MW 1,5 h a 120 °C, con calefacción convencional 24 h a 105 °C. c) $(\text{dppf})\text{PdCl}_2$, DMF: Na_2CO_3 2M (10:1), con MW 1,5 h a 120 °C con calefacción convencional 24 h a 105 °C.

Como se puede apreciar en la Tabla 2-2, los compuestos obtenidos mediante la reacción de Stille presentan, en general, un rendimiento más elevado (32 - 97%) que los productos obtenidos por la reacción de Suzuki (27 - 53%). Como control, se realiza la síntesis del compuesto **BP01.2** mediante ambas reacciones. Como se esperaba, la reacción de Suzuki rinde el producto con un rendimiento de tan solo 35%, frente al 90% obtenido en la reacción de Stille. Se postula que este rendimiento tan bajo puede deberse, al menos en parte, a la saponificación de los ésteres presentes en la posición 3,3'.

Tabla 2-2: Resumen productos obtenidos por Stille y Suzuki para los 2,2'-bipirroles.

Producto	R	Ar	G	Método	Rendimiento
BP01.1	OEt	Ph	2-tienilo	Stille	87%
BP01.2	OEt	Ph	fenilo	Stille/Suzuki	90%-35%
BP01.3	OEt	Ph	trimetilsililetinilo	Stille	79%
BP01.4	OEt	Ph	vinilo	Stille	63%
BP02.1	Me	Ph	2-tienilo	Stille	97%
BP02.2	Me	Ph	fenilo	Stille	43%
BP03.1	OMe	4-(octiloxi)fenilo	2-tienilo	Stille	90%
BP03.2	OMe	4-(octiloxi)fenilo	fenilo	Stille	92%
BP03.3	OMe	4-(octiloxi)fenilo	trimetilsililetinilo	Stille	32%
BP03.4	OMe	4-(octiloxi)fenilo	vinilo	Stille	46%
BP04.1	Me	4-(octiloxi)fenilo	2-tienilo	Stille	67%
BP04.2	Me	4-(octiloxi)fenilo	fenilo	Stille	65%
BP02.5	Me	Ph	1-naftilo	Suzuki	47%
BP02.6	Me	Ph	4-piridilo	Suzuki	30%
BP04.5	Me	4-(octiloxi)fenilo	1-naftilo	Suzuki	27%
BP04.6	Me	4-(octiloxi)fenilo	4-piridilo	Suzuki	53%

Los productos sintetizados se caracterizan por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR y AEO como prueba de pureza de los compuestos.

2.4. Estudio de las propiedades fotofísicas de los compuestos BP01.X - BP04.X

Se ha realizado un estudio exhaustivo de las propiedades fotofísicas y electroquímicas de los bipirroles BP01.X - BP04.X (X = 1-4 para BP01 y BP03, X= 1-2 y 5-6 para BP02 y BP04). Para ello

se han registrado los espectros de absorción UV-Vis y fluorescencia y se han determinado los rendimientos cuánticos de fluorescencia de cada compuesto. Además, se han realizado sus voltamperometrías cíclicas (CV). Por otra parte, se ha realizado un estudio de estabilidad térmica mediante un análisis termogravimétrico (TGA) y también un estudio de difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina de algunos de los compuestos sintetizados.

2.4.1. Estudio de absorción UV-Vis y fluorescencia de **BP01.X-BP04.X**

Se ha registrado el espectro de absorción entre 250 y 800 nm para los compuestos **BP01 – BP02** y **BP01.X - BP02.X** (X = 1-4 para **BP02**, X= 1-2 y 5-6 para **BP02**, para **BP02.X** y **BP04.X**, ver Parte Experimental). En general, los compuestos presentan dos bandas de absorción en el espectro de UV-Vis con la excepción de **BP01 - BP02**. Los coeficientes de absortividad molar están comprendidos entre 15.000-25.000 cm⁻¹·M⁻¹ (Tabla 2-3). Estas bandas de absorción son resultado de las transiciones $\pi-\pi^*$.¹⁶

Tabla 2-3: Absorción y fluorescencia de los productos **BP01-2**, **BP01.1-4**, **BP02.1-2** y **BP02.5-6**. La absorción UV-Vis se ha realizado en CHCl₃. El rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) se ha obtenido comparando con el de la quinina, con un valor de 0,546. El valor de energía E_g se ha calculado a partir del *onset* del espectro de absorción.

Producto	Absorción				Fluorescencia		
	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max 1}/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\max 2}/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$E_g^{\text{opt}} (\text{eV})$	λ/nm	Φ_F
BP01	362	--	$1,6\cdot 10^4$	--	3,03	443	0,78
BP01.1	406	332	$1,9\cdot 10^4$	$1,6\cdot 10^4$	2,71	477	0,23
BP01.2	386	314	$2,0\cdot 10^4$	$1,9\cdot 10^4$	2,85	462	0,52
BP01.3	383	305	$2,4\cdot 10^4$	$1,9\cdot 10^4$	2,9	454	0,73
BP01.4	399	313	$1,9\cdot 10^4$	$1,6\cdot 10^4$	2,8	466	0,49
BP02	396	--	$1,4\cdot 10^4$	--	2,74	489	<0,01
BP02.1	446	338	$1,4\cdot 10^4$	$2,0\cdot 10^4$	2,44	532	0,02
BP02.2	426	318	$1,5\cdot 10^4$	$2,0\cdot 10^4$	2,56	521	<0,01
BP02.5	334	429	$2,4\cdot 10^4$	$1,5\cdot 10^4$	2,52	492	<0,01
BP02.6	336	411	$2,5\cdot 10^4$	$1,7\cdot 10^4$	2,67	495	<0,01

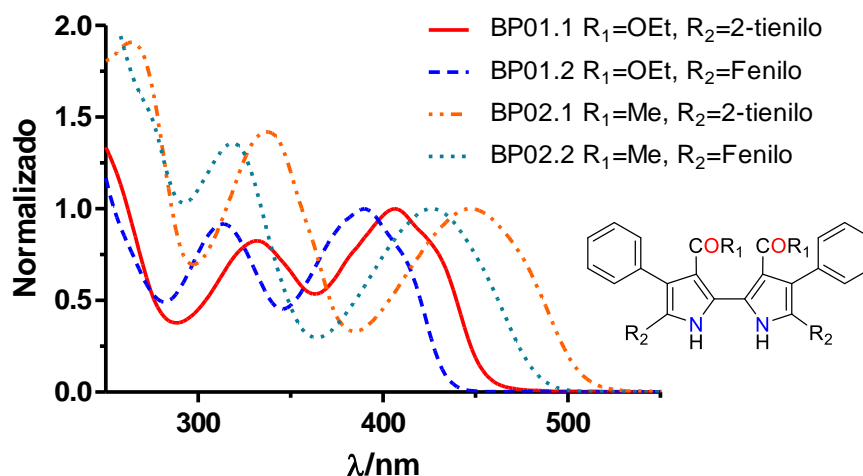


Figura 2-14: Absorción normalizada para los compuestos **BP01.1-2**, **BP02.1-2** en CHCl_3 .

La sustitución del grupo éster ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$) por el grupo metilcetona ($\text{R} = \text{COMe}$) en la posición 3,3' varía considerablemente los espectros de absorción y fluorescencia. En la Figura 2-14 se muestra la absorción de los compuestos **BP01.1** (tiofeno) y **BP01.2** (fenilo) con un éster etílico en la posición 3,3' y los compuestos **BP02.1** (tiofeno) y **BP02.2** (fenilo) con un grupo metilcetona en la misma posición. Como se puede observar, el máximo de absorción experimenta un notable desplazamiento en función del sustituyente introducido. Los máximos de absorción de los compuestos **BP01.1**, **BP02.1**, **BP01.2**, **BP02.2** se desplazan aproximadamente unos 40 nm hacia la región roja del espectro (Figura 2-14). Este cambio es el que genera una variación del color desde el amarillo pálido de los derivados con un éster en la posición 3,3', hasta el amarillo-naranja de los derivados con una metilcetona en disolución de DCM. (Figura 2-15).

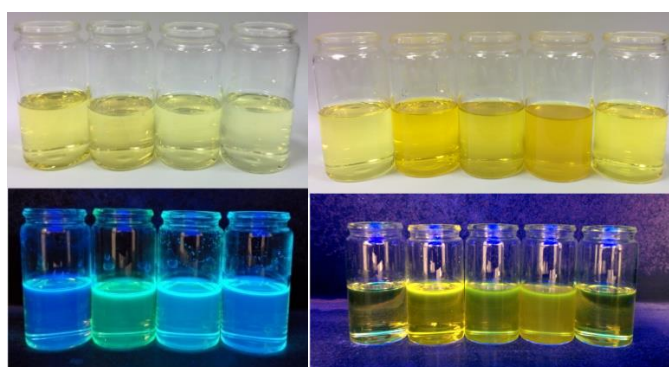


Figura 2-15: Compuestos **BP01**, **BP01.1-3** (izquierda), **BP02**, **BP02.1-2**, **BP02.5-6** (derecha) en DCM, con luz visible y a 366 nm en CHCl_3 .

Los productos sustituidos con grupos vinilo (**BP01.4** y **BP03.4**), acetileno (**BP01.3** y **BP03.3**), piridina (**BP02.6** y **BP04.6**) o naftilo (**BP02.5** y **BP04.5**) en sus posiciones 5,5' presentan propiedades similares a los otros productos (Figura 2-16). Todos presentan dos bandas y unos coeficientes de absorción molar que en ningún caso superan los $25.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

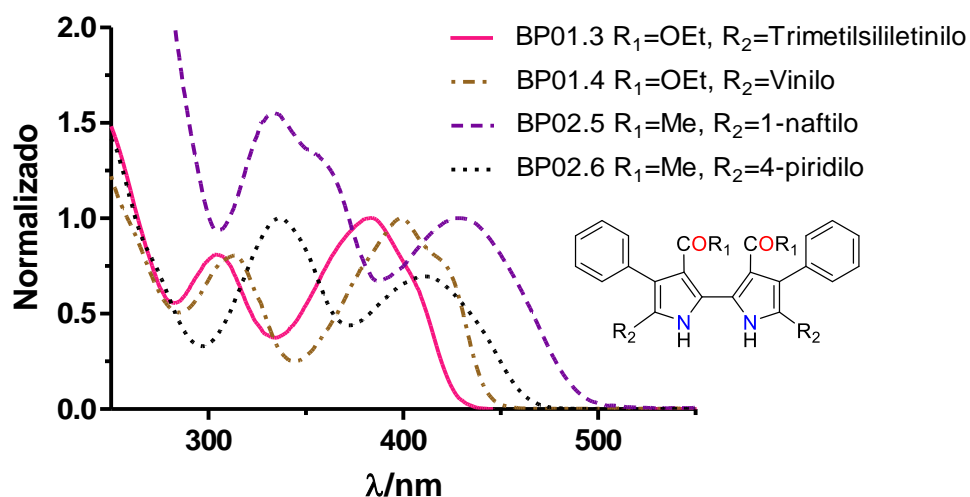


Figura 2-16: Absorción normalizada para los compuestos **BP01.3-4**, **BP02.5-6** en CHCl_3 .

La introducción de sustituyentes en la posición 5,5' también afecta a su fluorescencia. Así, los compuestos que poseen un grupo éster en la posición 3,3' ($R_1 = \text{OEt}$) muestran un rendimiento cuántico de fluorescencia comprendido entre los valores de 0,23 - 0,73. Estos valores están próximos a los obtenidos para el bipirrol tetrasustituido con $R = \text{CO}_2\text{Et}$ caracterizado con un Φ_F de 0,80.¹⁸ En cambio, la sustitución del grupo éster por la metilcetona ($R_1 = \text{Me}$) resulta en una disminución drástica de este parámetro y se obtienen valores de $\Phi_F < 0,02\%$ (Tabla 2-3).

La introducción de las cadenas en la posición *para* del grupo fenilo genera un desplazamiento batocrómico en el espectro de absorción, con un movimiento de las bandas de absorción entre 2 y 4 nm en la mayoría de casos (Tabla 2-4). Como era previsible, los coeficientes de absorptividad molar y los rendimientos cuánticos de fluorescencia presentan valores muy parecidos a los productos no alquil sustituidos (cf. Parte Experimental).

Tabla 2-4: Comparación máximos absorción para compuestos con (B) y sin (A) cadenas octílicas en *para* de los grupos fenilos en 4,4'.

Producto (A)	Producto (B)	λ_{max} (A)/nm	ϵ (A)/ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{max} (B)/nm	ϵ (B)/ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
BP01.1	BP03.1	406	$1,9\cdot 10^4$	408	$2,2\cdot 10^4$
BP1.2	BP03.2	390	$2,0\cdot 10^4$	392	$2,1\cdot 10^4$
BP02.1	BP04.1	448	$1,4\cdot 10^4$	450	$1,6\cdot 10^4$
BP02.2	BP04.2	426	$1,5\cdot 10^4$	430	$1,6\cdot 10^4$

También se observan diferencias en los puntos de fusión. Así los bipirroles que presentan cadenas alquílicas muestran una disminución en algunos casos de más de 50 °C en su punto de fusión (Tabla 2-5).

Tabla 2-5: Comparación puntos de fusión para compuestos con (B) y sin (A) cadenas octílicas en *para* de los grupos fenilos en 4,4'.

Producto (A)	Producto (B)	Punto fusión (A) / °C	Punto fusión (B) / °C
BP01.1	BP03.1	>250	215
BP01.2	BP03.2	235	176-177
BP02.1	BP04.1	>250	209-210
BP02.2	BP04.2	>250	185-186

2.4.2. Estudio electroquímico de **BP01-2**, **BP01.1-4**, **BP02.1-2** y **BP02.5-6**

Dada la estructura conjugada de los bipirroles preparados se postula que estos compuestos pueden ser de interés en el campo de los polímeros conjugados como monómeros de partida.^{16,19-22} Por ello, se realiza una caracterización electroquímica de una selección de oligómeros del 2,2-bipirrol mediante la realización de una voltamperometría cíclica (CV).

La voltamperometría cíclica (CV) se realiza en una celda de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo y contraelectrodo dos electrodos de hilo de platino, y un electrodo de tipo Ag/AgNO₃ 0,01 M con 0,1 M TBAP como referencia. Las CVs se realizan utilizando una disolución desgasificada del analito en DCM (0,5 mM) y con 0,1 M de TBAP como electrolito de soporte, a diferentes velocidades de exploración (20, 50 y 100 mV/s). Todos los potenciales se referencian respecto al par redox ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc⁺) como estándar de referencia interno. El potencial de oxidación *onset* se mide respecto al electrodo de Ag/Ag⁺ con un nivel de energía de -4,75 eV asumido, siendo ésta la diferencia de energía entre el electrodo de hidrógeno y el de Ag/Ag⁺.¹⁶ Las voltamperometrías cíclicas se realizan para los productos **BP01**, **BP02**, **BP01.1-4**, **BP02.1-2**, **BP02.5-6** por ser los más significativos de los productos sintetizados.

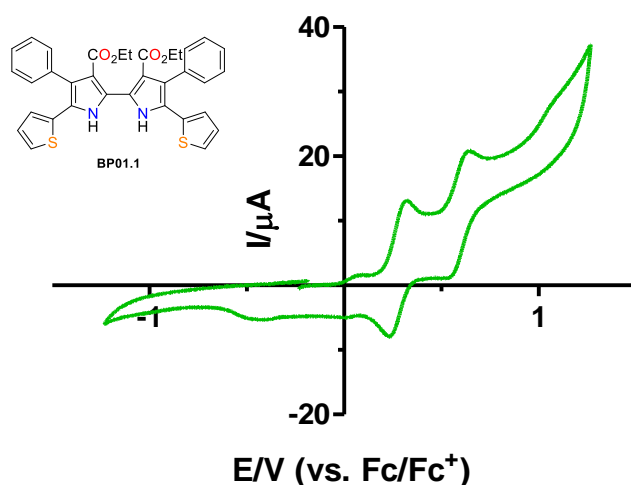


Figura 2-17: Voltamperometría cíclica para el compuesto **BP01.1** a 20 mV/s en DCM, vs Fc/Fc⁺.

En las voltamperometrías cíclicas se pueden observar uno o dos estados de oxidación para casi todos los compuestos (cf. Parte Experimental). Los bipirroles **BP01** y **BP02** solo muestran un potencial de oxidación alrededor de 0,4 V vs Fc/Fc⁺. Los oligómeros de 2,2'-bipirrol (**BP01.1-4**, **BP02.1-2** y **BP02.5-6**) mayoritariamente muestran dos estados de oxidación, los compuestos que presentan dos tipos de heterociclos diferentes en su estructura presentan dos estados de oxidación frente a un único estado de oxidación de compuestos con el vinilo (**BP01.4**) o el acetileno (**BP01.3**). El primer estado de oxidación puede ser atribuido a la formación del primer catión radical, y el segundo a una sucesiva oxidación que conduce a la formación del dicatión. El compuesto **BP01.1** muestra dos estados de oxidación (Figura 2-17), el primero a 0,23 V y el segundo a 0,59 V vs Fc/Fc⁺. Su homólogo con cetonas (**BP02.1**) en la posición 3,3' muestra un estado de oxidación a 0,33 V y el siguiente a 0,58 V vs Fc/Fc⁺ (cf. Parte Experimental).

La E_g calculada mediante el espectro de absorción UV-Vis permite estimar el valor de los orbitales HOMO y LUMO de los compuestos (Tabla 2-6). Los compuestos que presentan el grupo metilcetona en la posición 3,3' muestran una diferencia energética inferior entre el HOMO-LUMO respecto a los compuestos con un éster en 3,3'. Sin embargo todas las E_g calculadas para los oligómeros del 2,2'-bipirrol se encuentran entre 2,44 - 2,90 eV.

Tabla 2-6: Primer potencial de oxidación (E_0^1) respecto Fc/Fc⁺, potencial de oxidación en el *onset* (E_0^{onset}) respecto Ag/Ag⁺ para el cálculo de la energía del HOMO y el LUMO (E_g).

Compound	E_0^1/V	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}/\text{V}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_g^{\text{óptico}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$
BP01	0,5	0,60	-5,35	3,03	-2,32
BP01.1	0,33	0,38	-5,13	2,71	-2,42
BP01.2	0,44	0,50	-5,25	2,85	-2,40
BP01.3	0,61	0,70	-5,45	2,9	-2,55
BP01.4	0,51	0,46	-5,21	2,8	-2,41
BP02	0,53	0,65	-5,41	2,74	-2,67
BP02.1	0,37	0,33	-5,08	2,44	-2,64
BP02.2	0,43	0,53	-5,28	2,56	-2,72
BP02.5	0,43	0,47	-5,22	2,52	-2,70
BP02.6	0,61	0,46	-5,21	2,67	-2,54

2.4.3. Estudio de la estabilidad térmica de los bipirroles **BP01**, **BP02**, **BP01.1-3**, **BP02.1-2** y **BP02.5-6** mediante análisis termogravimétrico (TGA)

Los derivados del pirrol como los 2,2'-bipirroles son productos a los cuales se les atribuye una elevada inestabilidad térmica. Para ello se realiza un estudio de estabilidad térmica mediante un análisis termogravimétrico (TGA) para los compuestos **BP01**, **BP02**, **BP01.1-3**, **BP02.1-2**, **BP02.5-6** siendo estos los más representativos de los productos sintetizados (Figura 2-18). No se realiza para el oligómero de bipirrol con un vinilo en su posición 5,5' (**BP01.4**) por ser éste muy sensible a la temperatura y descomponer con facilidad.

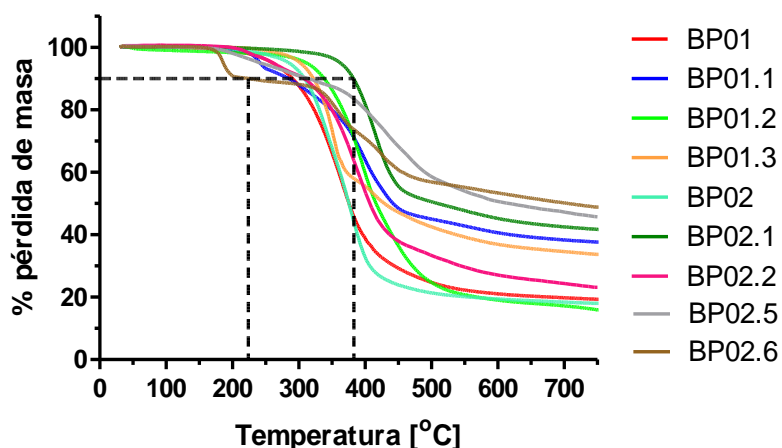


Figura 2-18: Análisis termogravimétrico (TGA) para los compuestos **BP01**, **BP02**, **BP01.1-3**, **BP02.1-2**, **BP02.5-6**.

Se estudia el parámetro T_{d10} , la pérdida del 10% de masa por parte del producto analizado, por ser un parámetro ampliamente usado para describir la estabilidad térmica de los compuestos (Tabla 2-7).¹⁶ Como se puede observar en la Figura 2-18, el primer producto en tener un pérdida del 10% de masa es el producto **BP02.6** a 224 °C, y el producto más estable con una $T_{d10} = 383$ °C es el **BP02.1**. Además en el termograma se puede observar que todos los productos, menos el **BP02.6**, permanecen inalterados hasta los 230 °C.

Tabla 2-7: T_{d10} de productos **BP01**, **BP1.1-4**, **BP02**, **BP02.1-2**, **BP02.5-6** determinado por TGA en N_2 .

Producto	$T_{d10}/^{\circ}C$	Producto	$T_{d10}/^{\circ}C$
BP01	291	BP2	309
BP01.1	285	BP02.1	383
BP01.2	339	BP02.2	312
BP01.3	323	BP02.5	322
BP01.4	--	BP02.6	224

Estos análisis verifican la estabilidad de estos oligómeros del 2,2'-bipirrol. Hay que señalar que una elevada estabilidad térmica es un parámetro esencial para la aplicación de productos nuevos en optoelectrónica.

2.4.4. Estudio difracción de rayos X de los compuestos **B01-2**, **BP01.1-2** y **BP02.1-2**

Se han obtenido cristales de calidad suficiente para el análisis por difracción de rayos X de los compuestos **BP01-2**, **BP01.1-2**, y **BP02.1-2**, y se ha obtenido su estructura cristalina. Los bipirroles **BP01** y **BP02** no tienen sustitución en sus posiciones 5,5' y como puede observarse en la Figura 2-19, los pirroles que forman el bipirrol no se encuentran en el mismo plano.

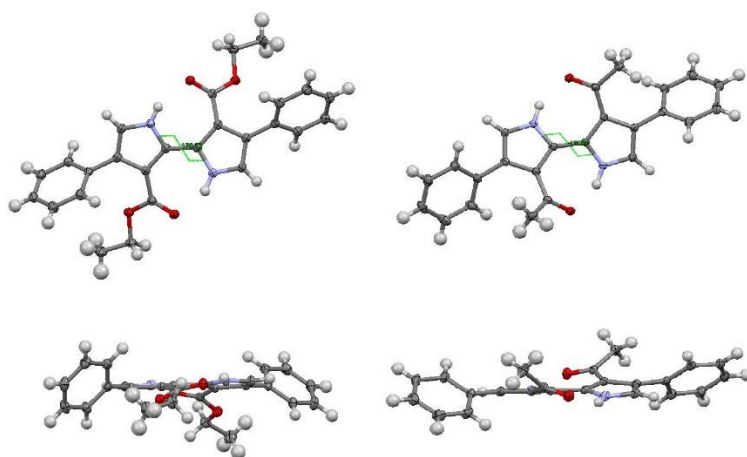


Figura 2-19: Estructuras cristalinas de **BP01** (170,73 °) y de **BP02** (164,89 °).

Mientras que **BP01** presenta un ángulo de torsión de 170° en el enlace 2,2', el bipirrol **BP02** lo presenta de 165 °. Éste fenómeno se ve minimizado en la formación de los bipirroles **BP01.1** y **BP02.1** con tiofenos en la posición 5,5', dónde el ángulo de torsión presente en el enlace 2,2' del bipirrol es de 180 ° para los dos compuestos (Figura 2-20).

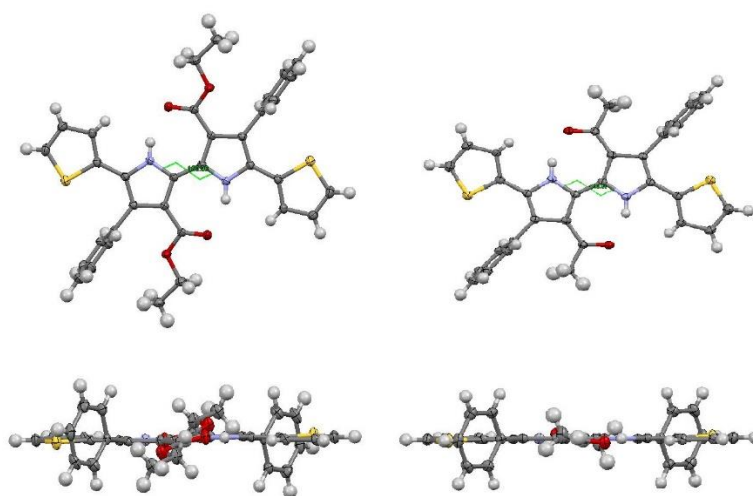


Figura 2-20: Estructuras cristalinas **BP01.1** (180 °) y **BP02.1** (180 °).

Además, como puede observarse en la Figura 2-20, los oligómeros a parte de presentar una elevada planaridad en el sistema bipirrónico, también la presentan en los tiofenos adyacentes. El mismo fenómeno se observa en el caso de los oligómeros **BP01.2** y **BP02.2**, con grupos fenilos en la posición 5,5' en vez de tiofenos, dónde el ángulo de torsión de la posición 2,2' tiene un ángulo de 180 grados (Figura 2-21). En cambio, el producto **BP02.2** con grupos metilcetona en la posición 3,3', los fenilos presentes en la posición 5,5' no están en el mismo plano que el sistema bipirrónico, mientras que si lo están en el caso del producto **BP01.2** con ésteres etílicos en la posición 3,3'.

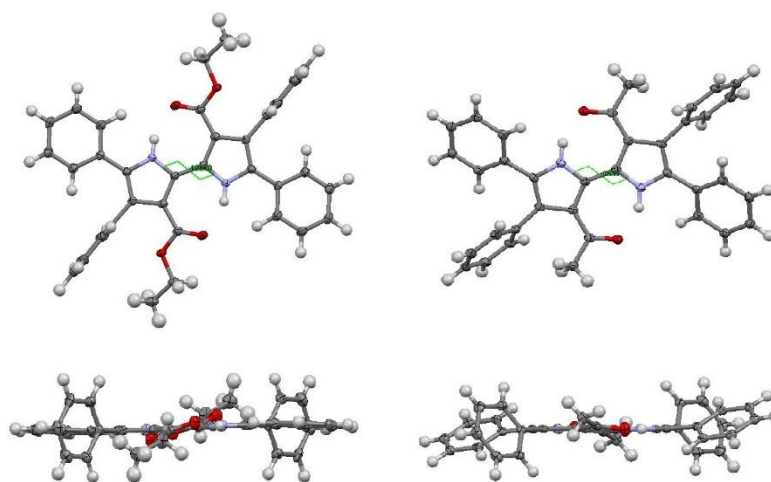


Figura 2-21: Estructuras cristalinas **BP01.2** (180) y **BP02.2** (180).

Este fenómeno puede darse debido a una diferente empaquetamiento por parte de los bipirroles **BP01.2** y **BP02.2** (Figura 2-22).

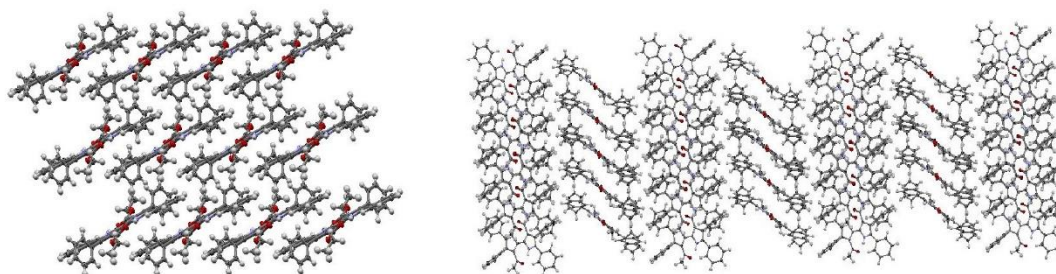


Figura 2-22: Celda **BP01.2** y **BP02.2**.

2.5. Trabajos futuros

El desarrollo de derivados del 2,2-bipirrol mediante reacciones de química organometálica debería permitir la obtención de nuevos productos para aplicarlos en diferentes campos relacionados con la obtención de energía. Los productos obtenidos se parecen bastante al cuatertiofeno y presentan propiedades fluorescentes parecidas.²³

Así, el cuatertiofeno ha sido ampliamente estudiado para su aplicación en celdas solares, pantallas TFT o nanocables debido a sus buenas características.^{24–28} Rasmussen y col. en 2005 desarrollaron un cuatertiofeno con un ditienopirrol en su estructura y observaron que el producto posee una elevada fluorescencia.²⁹ También se han desarrollado polímeros que contienen el cuatertiofeno, y que presentan propiedades adecuadas para su uso como polímeros donores en celdas solares.^{30,31}

Por otra parte, en la bibliografía se encuentran diversos derivados del cuatertiofeno unidos al fullereno para formar diadas que permitan la transferencia electrónica, por ejemplo para su uso en celdas solares.^{32,33} La mayoría de estos productos se obtienen por la formación de una pirrolina en la superficie del aldehído por la reacción de Prato de un aldehído con la sarcosina o la octilglicina. La formación de aldehídos por la reacción de Vilsmeier-Haack de los derivados del 2,2'-bipirrol habría de permitir la obtención de diadas con uno o dos fullerenos (Figura 2-23).

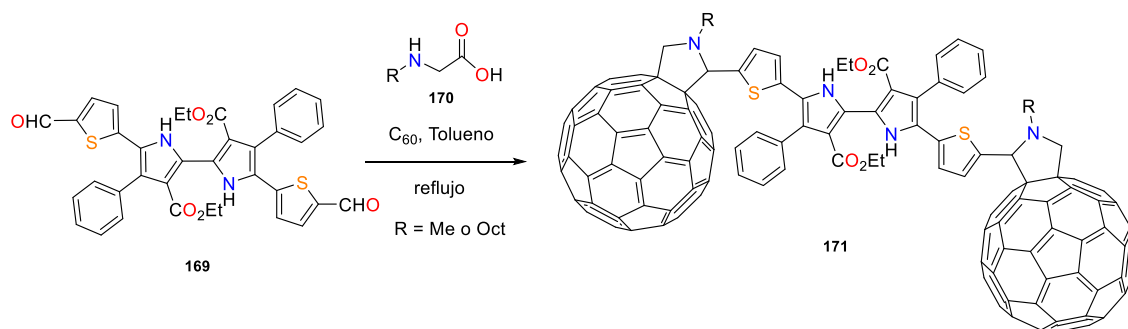


Figura 2-23: Síntesis propuesta de diada doble con fullereno de **BP01.1**.

2.6. Bibliografía

- (1) Sánchez-García, D.; Borrell, J. I.; Nonell, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 77–79.
- (2) Webb, J. L. A.; Threlkeld, R. R. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1406–1412.
- (3) Grigg, R.; Johnson, A. W.; Wasley, J. W. F. *J. Chem. Soc.* **1963**, 359.
- (4) Zhang, Z.; Lim, J. M.; Ishida, M.; Roznyatovskiy, V. V.; Lynch, V. M.; Gong, H. Y.; Yang, X.; Kim, D.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4076–4079.
- (5) Ho, I. T.; Zhang, Z.; Ishida, M.; Lynch, V. M.; Cha, W. Y.; Sung, Y. M.; Kim, D.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4281–4286.
- (6) Gilow, H. M.; Burton, D. E. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2221–2225.
- (7) Sharada, D. S.; Muresan, A. Z.; Muthukumaran, K.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3500–3510.
- (8) Dogutan, D. K.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6728–6742.
- (9) Lemon, C. M.; Karnas, E.; Bawendi, M. G.; Nocera, D. G. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10394–10406.
- (10) Pinkerton, D. M.; Banwell, M. G.; Willis, A. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5127–5130.
- (11) Sánchez-García, D.; Teixidó Closa, J.; Borrell Bilbao, J. I.; Ros Blanco, L. *Metales de transición en Síntesis Orgánica*; Síntesis, 2013.
- (12) Sánchez-García, D.; Borrell, J. I.; Nonell, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 77–79.
- (13) Spreti, N.; Brinchi, L.; Germani, R.; Mancini, M. V.; Savelli, G. *European J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 3865–3871.
- (14) Motiur Rahman, A. F. M.; Ali, R.; Jahng, Y.; Kadi, A. A. *Molecules* **2012**, *17*, 571–583.
- (15) Falcó, J. L.; Borrell, J. I.; Teixidó, J. *Mol. Divers.* **2000**, *6*, 85–92.
- (16) Tao, T.; Peng, Y.; Huang, W.; You, X. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2472–2481.
- (17) Nguyen, H. Q.; Rainbolt, E. A.; Sista, P.; Stefan, M. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 425–430.
- (18) Che, C.-M.; Wan, C.-W.; Lin, W. Z.; Yu, W. Y.; Zhou, Z. Y.; Lai, W. Y.; Lee, S. T. *Chem. Commun.* **2001**, *2*, 721–722.
- (19) Shin, W.; Yasuda, T.; Hidaka, Y.; Watanabe, G.; Arai, R.; Nasu, K.; Yamaguchi, T.; Murakami, W.; Makita, K.; Adachi, C. *Adv. Energy Mater.* **2014**.

- (20) Zhang, F.; Wu, D.; Xu, Y.; Feng, X. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17590.
- (21) Tang, W.; Hai, J.; Dai, Y.; Huang, Z.; Lu, B.; Yuan, F.; Tang, J.; Zhang, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1963–1979.
- (22) Suk, J. min; Chae, M. K.; Kim, N. K.; Kim, U. Il; Jeong, K. S. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 599–608.
- (23) Di Cesare, N.; Belletete, M.; Garcia, E. R.; Leclerc, M.; Durocher, G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3864–3875.
- (24) Heiskanen, J. P.; Manninen, V. M.; Pankov, D.; Omar, W. a E.; Kastinen, T.; Hukka, T. I.; Lemmetyinen, H. J.; Hormi, O. E. O. *Thin Solid Films* **2015**, *574*, 196–206.
- (25) Yoon, M. H.; DiBenedetto, S. a.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348–1349.
- (26) Marty, R.; Szilluweit, R.; Sánchez-Ferrer, A.; Bolisetty, S.; Adamcik, J.; Mezzenga, R.; Spitzner, E. C.; Feifer, M.; Steinmann, S. N.; Corminboeuf, C.; Frauenrath, H. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8498–8508.
- (27) D'Souza, F.; Gadde, S.; Islam, D.-M. S.; Wijesinghe, C. a; Schumacher, A. L.; Zandler, M. E.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8552–8560.
- (28) Guskova, O.; Schünemann, C.; Eichhorn, K. J.; Walzer, K.; Levichkova, M.; Grundmann, S.; Sommer, J. U. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17285–17293.
- (29) Radke, K. R.; Ogawa, K.; Rasmussen, S. C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5253–5256.
- (30) Kotwica, K.; Kurach, E.; Louarn, G.; Kostyuchenko, A. S.; Fisyuk, A. S.; Zagorska, M.; Pron, A. *Electrochim. Acta* **2013**, *111*, 491–498.
- (31) Morisaki, Y.; Fernandes, J. A.; Chujo, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *2*, 1–15.
- (32) Apperloo, J. J.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 908–911.
- (33) Narutaki, M.; Takimiya, K.; Otsubo, T.; Harima, Y.; Zhang, H.; Araki, Y.; Ito, O. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1761–1768.

Capítulo 3.

Obtención del cuaterpirrol y de macrociclos derivados

Se presenta la obtención del primer cuaterpirrol estable para síntesis de macrociclos a partir del derivado dibromado del 2,2'-bipirrol (**BP01-2Br**). Éste cuaterpirrol permite la formación de diversas porfirinas expandidas mediante la aplicación de la condensación de MacDonald, o la formación de ciclo[8]pirroles por acoplamiento oxidante.

3. Obtención del cuaterpirrol y de macrociclos derivados

3.1. Introducción

Desde el descubrimiento de las safirinas, las porfirinas expandidas han atraído el interés de los investigadores.¹⁻³ Sus propiedades físicas y estructurales únicas han propiciado que las porfirinas expandidas encuentren aplicaciones en multitud de campos que van desde el estudio de su aromaticidad, la biomedicina o en el campo de las energías renovables.^{4,5}

Desde el punto de vista sintético, la obtención de nuevas porfirinas expandidas requiere de la preparación de productos de partida adecuados, derivados del pirrol y oligopirroles,⁶⁻⁸ y de un método de condensación u acoplamiento que se utilizará para obtener el producto final. El factor limitante a tener en cuenta es la síntesis del oligopirrol, que depende, básicamente, de su estructura. Así por ejemplo, mientras que la obtención de los di-, tri- y cuaterpirranos ha sido ampliamente descrita a partir del pirrol y el correspondiente aldehído,⁹⁻¹¹ los oligopirroles enlazados por su posición α generalmente requieren de síntesis largas y difíciles,¹² en parte por su elevada inestabilidad.¹³

En los últimos años diferentes grupos de investigación han desarrollado diversas síntesis eficientes para la obtención de oligopirroles enlazados por la posición α , como los 2,2'-bipirroles y los terpirroles.^{9,14} La obtención de estos oligómeros ha facilitado la obtención de productos de partida necesarios para obtener macrociclos como el porficeno o la ametirina.^{12,15} Sin embargo, métodos para obtener oligopirroles de cuatro o más unidades para poder usarlos en la síntesis de macrociclos aún no se han desarrollado.

La primera síntesis de un cuaterpirrol sustituido se publicó en 1993 por Sessler y col.¹³ El cuaterpirrol **173** se obtuvo por acoplamiento de Ullmann del correspondiente monoyodobipirrol obtenido en 4 pasos sintéticos (Figura 3-1). Este cuaterpirrol presenta grupos metilos y ésteres los cuales le confieren solubilidad y estabilidad. Sin embargo, la eliminación de los ésteres generó un compuesto que descomponía sin posibilidad de hacerlo reaccionar posteriormente.

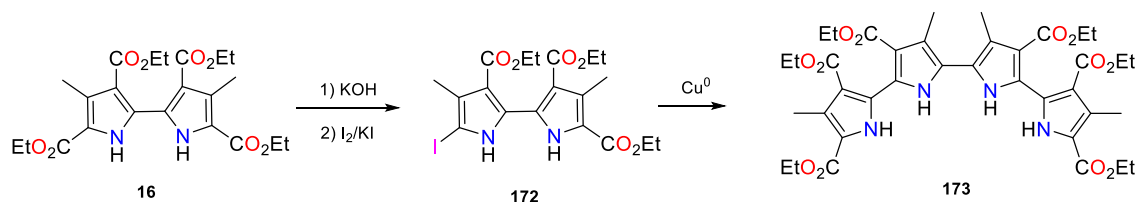


Figura 3-1: Síntesis para la formación del cuaterpirrol **173** (Sessler y col.).¹³

En 2005, el mismo grupo propuso una nueva metodología para obtener cuaterpirroles β sustituidos.¹⁶ Estos productos pueden obtenerse por un homoacoplamiento oxidativo del 2,2'-bipirrol con una posición α libre (**174**), obteniendo el cuaterpirrol en su forma oxidada que puede ser reducida con NaBH_4 a **175** (Figura 3-2).¹⁶ Teóricamente la forma reducida **175** podría ser funcionalizada, a pesar de su inestabilidad.

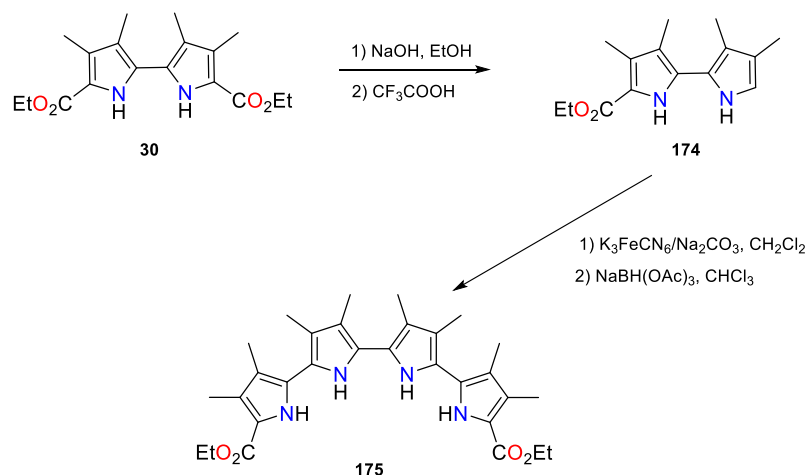


Figura 3-2: Síntesis del cuaterpirrol **175** (Sessler y col.).¹⁶

Sin embargo, hasta la fecha no se han encontrado trabajos publicados que hayan hecho uso de dicho producto. No obstante, sí que existen macrociclos descritos que contienen el cuaterpirrol en su estructura. Estos macrociclos se han obtenido mediante ciclaciones que han formado el cuaterpirrol *in situ* en la estructura del macrociclo.^{17,18}

Así, entre los años 2000 y 2004 Seidel y col.^{17,19–21} describieron la obtención de diversas porfirinas expandidas de 6 y 8 unidades de pirrol, y la obtención de ciclo[8]pirroles a partir de 2,2'-bipirroles con sus posiciones α, α' libres.^{18,22} Ésta metodología implica la formación de enlaces C-C directamente a través de los pirroles.¹⁸ Así, por ejemplo, Seidel y col.¹⁸ obtienen el ciclo[8]pirrol **109** con una oxidación con FeCl_3 mediante una adición lenta de una disolución del 2,2'-bipirrol **106** con sus posiciones α libres sobre un sistema bifásico de DCM-FeCl_3 con H_2SO_4 1 M. El uso de un sistema bifásico en alta dilución permite la formación del macrociclo en la interfase de la mezcla, de modo que se evita, en parte, la polimerización del bipirrol (Figura 3-3).

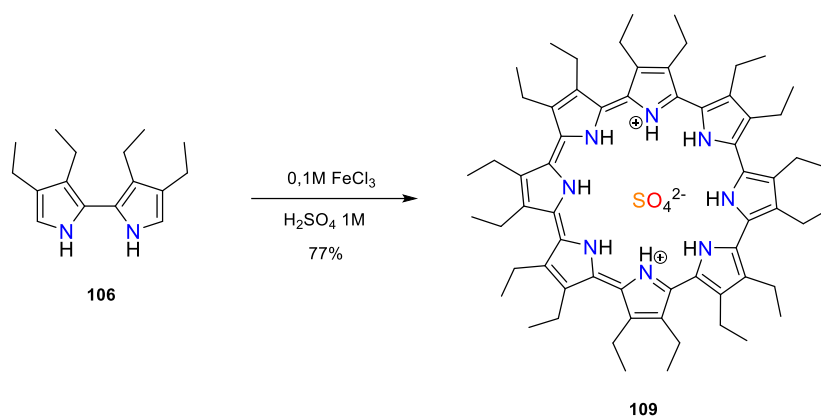


Figura 3-3: Síntesis del ciclo[8]pirrol **109** (Seidel y col.).¹⁸

Otro ejemplo es el de la porfirina expandida de 6 pirroles **105**, que se obtiene en dos pasos sintéticos. Primero se realiza la condensación de un 2,2'-bipirrol diformilado **92** con dos equivalentes del bipirrol **95** con las posiciones α libres para rendir un intermedio estable abierto **104**. Un tratamiento posterior de **104** con $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en TFA genera la hexafirina **105** (Figura 3-4).²³

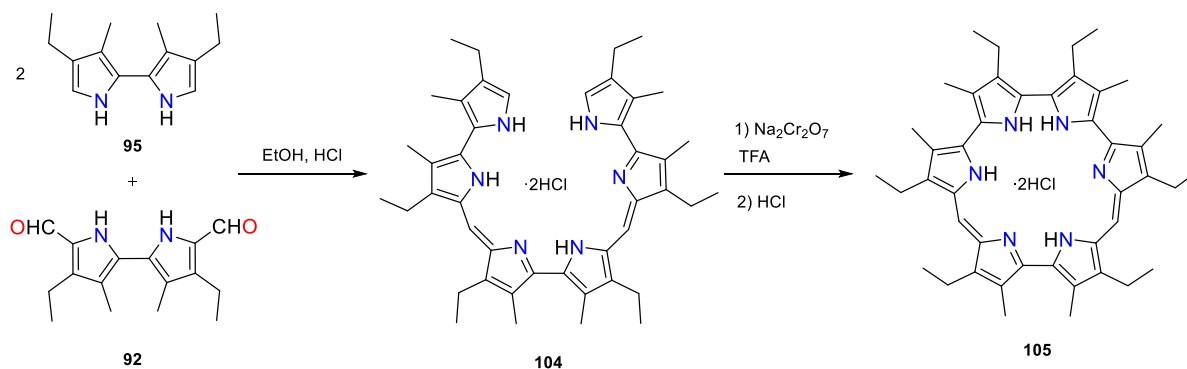


Figura 3-4: Síntesis de la hexafirina **105** descrita (Seidel y col.).²³

La misma metodología utilizada para la síntesis de la hexafirina **105** permite sintetizar la octafirina **114**. Así, la octafirina **114** se obtiene a partir del bipirrol **31** con posiciones α libres para rendir en primer lugar un bis-bipirrol meteno **113**, el cual también puede ser oxidado en presencia de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en TFA para rendir la octafirina **114** (Figura 3-5).¹⁷

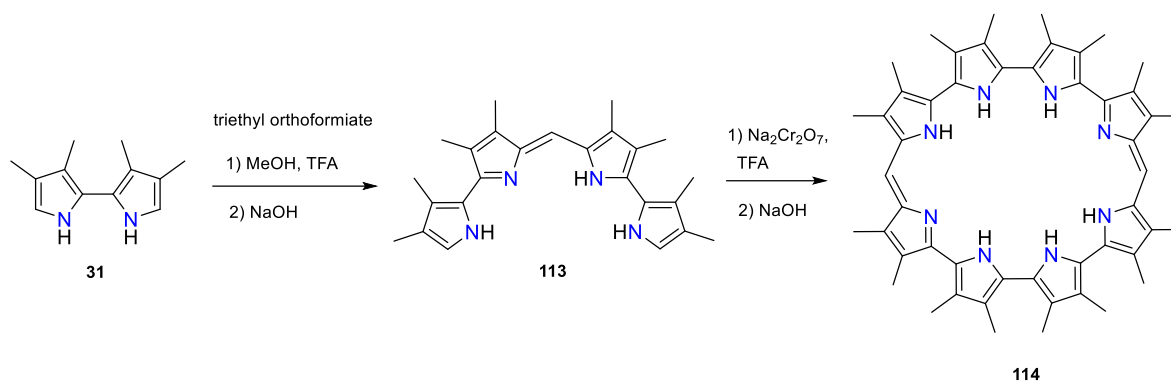


Figura 3-5: Síntesis de la octafirina **114** (Seidel y col.).¹⁷

3.2. Síntesis del cuaterpirrol

La química desarrollada en el primer capítulo de la presente Tesis Doctoral ha permitido la obtención de oligómeros del 2,2'-bipirrol con anillos de tiofeno, fenilo, piridina y otros grupos de interés. La presencia de grupos aceptores, tales como ésteres o cetonas en las posiciones 3,3' del 2,2'-bipirrol, confiere estabilidad química a los compuestos obtenidos, la cual habría de permitir la obtención de un cuaterpirrol estable. Para la síntesis del cuaterpirrol se propone el siguiente análisis retrosintético a partir del 2,2'-bipirrol (Figura 3-6).

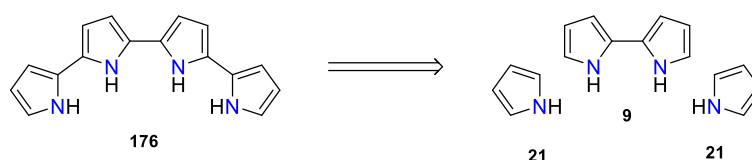


Figura 3-6: Análisis retrosintético del cuaterpirrol.

Para llevar a cabo esta estrategia sintética se propone el acoplamiento organometálico entre el 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol y un derivado del pirrol que pueda unirse mediante reacciones organometálicas. Mientras que existen una gran variedad de productos comerciales del tiofeno que contienen ácidos borónicos o derivados estannilados, no puede decirse lo mismo del pirrol. Los derivados de estaño del pirrol son generalmente muy inestables y, normalmente, se encuentran con su posición NH protegida. Afortunadamente, sí es comercial el derivado borónico del pirrol protegido con un grupo *tert*-butiloxycarbonilo (**177**). Así pues, se propone el uso de **BP01Br** para la formación del cuaterpirrol **QP01** por reacción de Suzuki con **177**. La

reacción de Suzuki para la derivatización de un 2,2'-bipirrol con ésteres en sus posiciones 3,3' se presenta problemática, pues es posible que las condiciones de reacción saponifiquen los ésteres y se tenga un bajo rendimiento de la reacción. Por otra parte, la presencia del grupo protector BOC debería conferir cierta estabilidad al compuesto.

Se realiza la reacción para la formación del cuaterpirrol **QP01** según las condiciones ya descritas en el capítulo 2, que implican el uso de DMF- Na_2CO_3 2 M como disolvente de la reacción, y de $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ como catalizador, durante 1,5 h en un instrumento de MW a 120 °C, a partir del bipirrol dibromado **BP01Br** y de **177** (Figura 3-7).

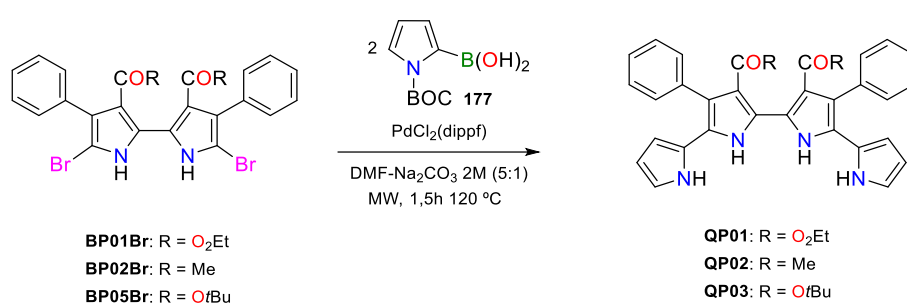


Figura 3-7: Síntesis de **QP01-3** mediante reacción de Suzuki.

Se aísla el producto mediante una eliminación del disolvente a presión reducida y lavados con disolución saturada de LiCl para eliminar la *N,N*-dimetilformamida. Tras realizar la separación cromatográfica y aislar el producto mayoritario se realiza un espectro de ^1H -RMN (Figura 3-8), en el cual se puede apreciar que se ha obtenido el cuaterpirrol desprotegido de los grupos BOC con un rendimiento elevado (72%). La desprotección del grupo protector BOC se atribuye a la relativa alta temperatura utilizada para el acopamiento. Las señales de los grupos NH del bipirrol aparecen a 14,03 ppm y a 7,65 ppm para los grupos NH de los pirroles periféricos (Figura 3-8).

La metodología se extiende a la síntesis de los cuaterpirroles **QP02** y **QP03**, a partir de los 2,2'-bipirroles **BP02Br**, con R = Me, y **BP05Br**, con R = OtBu , y se obtienen con un rendimiento del 31% y 44% respectivamente. Se caracterizan los cuaterpirroles **QP01-3** mediante espectroscopia de ^1H y ^{13}C -RMN, IR, AEO, espectrofotometría de UV-Vis y fluorescencia.

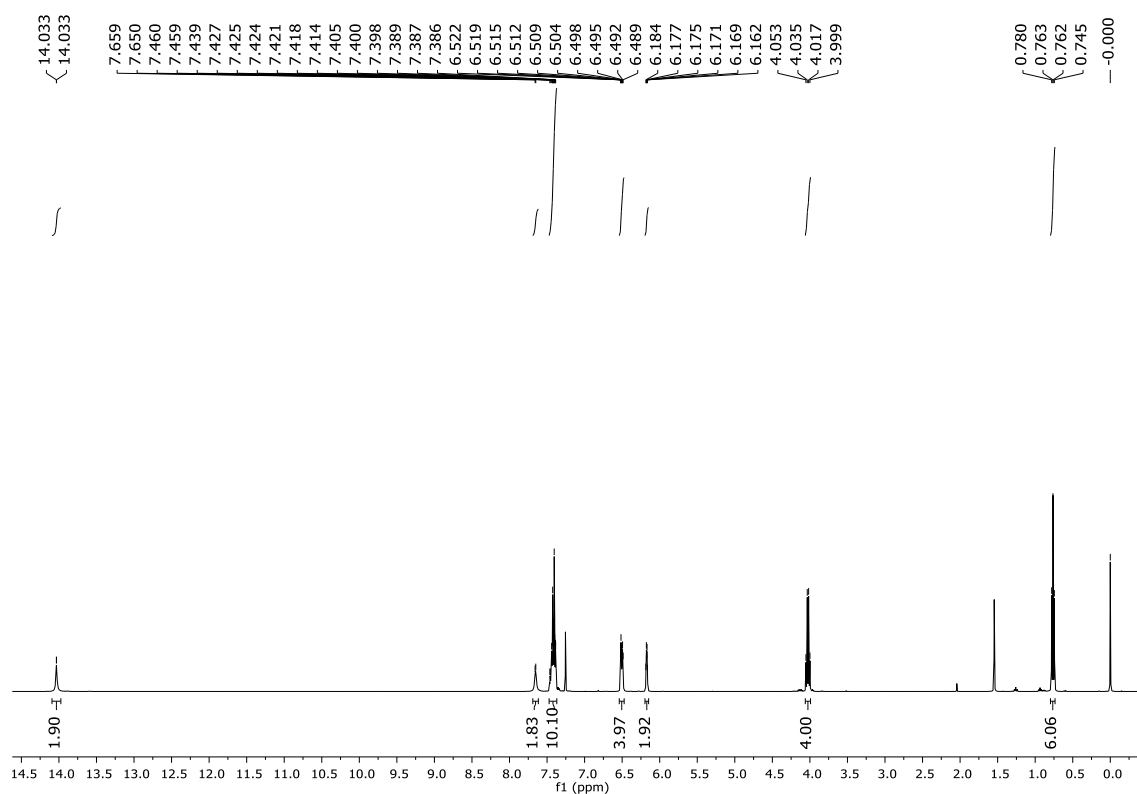


Figura 3-8: ^1H -RMN de **QP01**.

Los cuaterpirroles **QP01-3** son estables a temperatura ambiente, contrariamente a lo que ocurre con los sistemas preparados anteriormente,^{13,16} y pueden almacenarse durante meses a baja temperatura. Sin embargo, si se disuelven y no se protegen de la luz, los cuaterpirroles **QP01-3** se oscurecen rápidamente, aunque el análisis de ^1H -RMN no muestre cambios sustanciales. El producto **QP01** de color amarillo-lima pasa a verde oscuro, mientras que el producto **QP02** de color naranja se oscurece a un color más rojizo.

Los espectros de UV-Vis de los cuaterpirroles **QP01-3** presentan dos máximos de absorción. Los productos **QP01** y **QP02** presentan el primer máximo de absorción a 309 nm ($2,1 \cdot 10^4$) y a 315 nm ($2,0 \cdot 10^4$) respectivamente. El segundo máximo de absorción se encuentra a 418 nm ($1,9 \cdot 10^4$) para **QP01** y a 465 nm ($1,4 \cdot 10^4$) para **QP02**, un desplazamiento batocrómico de casi 50 nm de **QP01** (R = OEt) a **QP02** (R = Me), fenómeno ya observado para productos similares en el capítulo 2 (Figura 3-9).

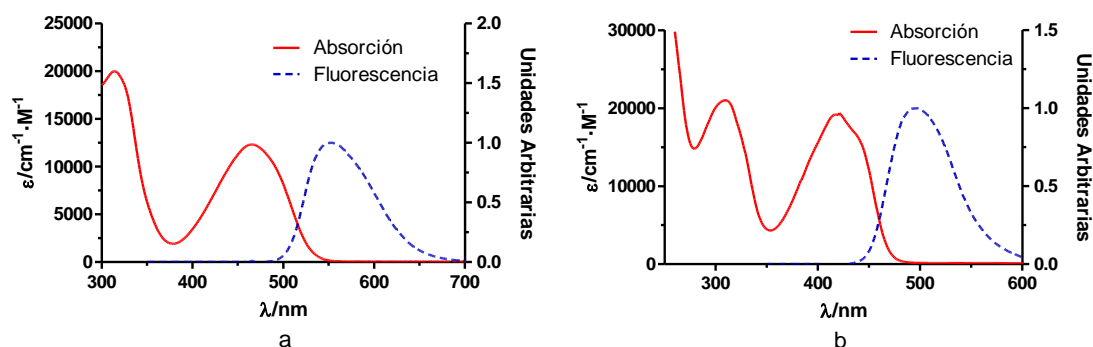


Figura 3-9: Absorción y fluorescencia de **QP01** (a) y **QP02** (b) en CHCl_3 .

Respecto a la fluorescencia, los valores del rendimiento cuántico de fluorescencia se encuentran en el margen esperado (cf. Capítulo 2), el cuaterpirrol con ésteres etílicos **QP01** presenta un valor de rendimiento cuántico de fluorescencia de 0,28 frente al 0,02 del cuaterpirrol con cetonas **QP02**. El cuaterpirrol **QP03** con ésteres *tert*-butílicos presenta un rendimiento bastante más elevado que sus homólogos, con $\Phi_F = 0,43$.

La estabilidad de estos compuestos permite la obtención de cristales de calidad suficiente para ser analizados por rayos X de los cuaterpirroles **QP01** y **QP02**, estos obtenidos por evaporación lenta en mezclas de CHCl_3 -AcOEt. La difracción en rayos X permite la elucidación de la estructuras de los compuestos **QP01** y **QP02** (Figura 3-10)

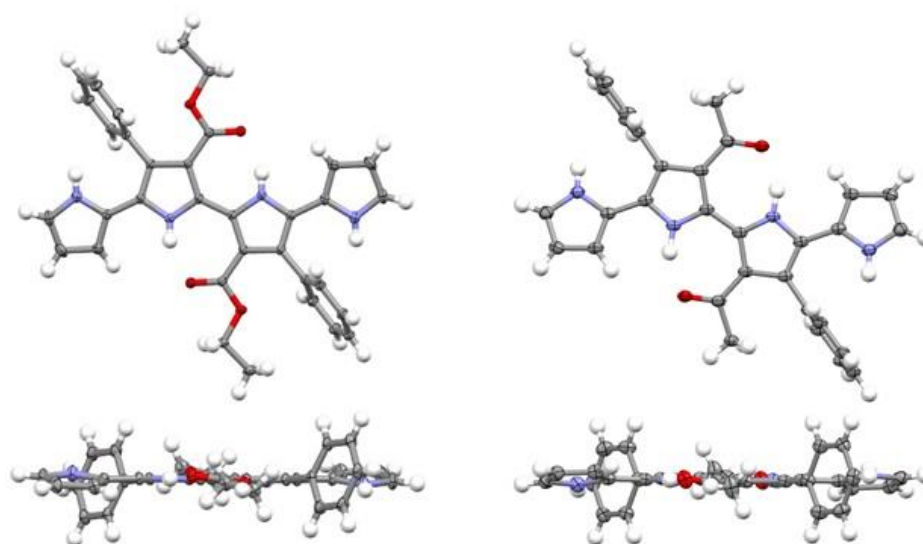


Figura 3-10: Estructura cristalina de **QP01** (izquierda) y **QP02** (derecha).

Como se puede observar en la Figura 3-10 los anillos pirrólicos de los cuaterpirroles **QP01** y **QP02** son prácticamente coplanares. Los nitrógenos de los pirroles se encuentran orientados en

posiciones alternadas de modo que se permite la formación de un puente de hidrógeno con el carbonilo del grupo éster o del grupo cetona. Los grupos fenilos se encuentran perpendiculares a los pirroles. Si se estudia el ángulo de torsión entre los dos cuaterpirroles se observa que es prácticamente el mismo (Figura 3-11). Sin embargo si se estudia la celda dónde se encuentran ambos productos no se tiene el mismo apilamiento (Figura 3-12, Figura 3-13).

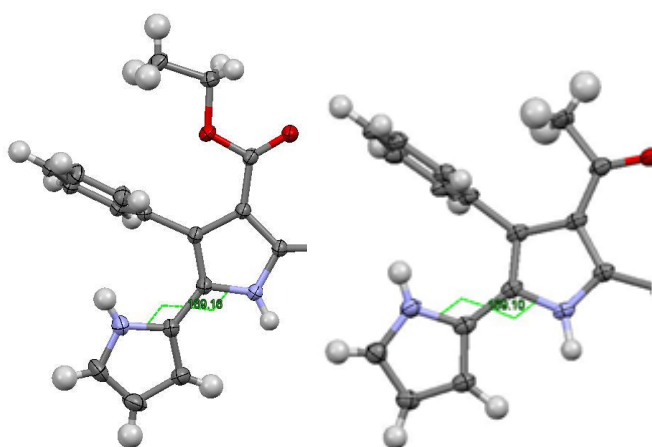


Figura 3-11: Ángulo de torsión para **QP01** (169,15) y **QP02** (169,10).

Mientras que en **QP01** las moléculas se apilan en el plano horizontal una al lado de otra (Figura 3-12), en el caso de **QP02** se tiene un apilamiento en diagonal (Figura 3-13).

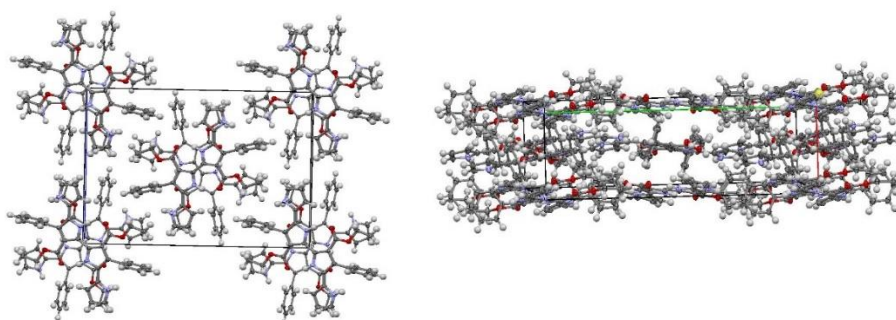


Figura 3-12: Celda de **QP01**, vista superior (izquierda) y lateral (derecha).

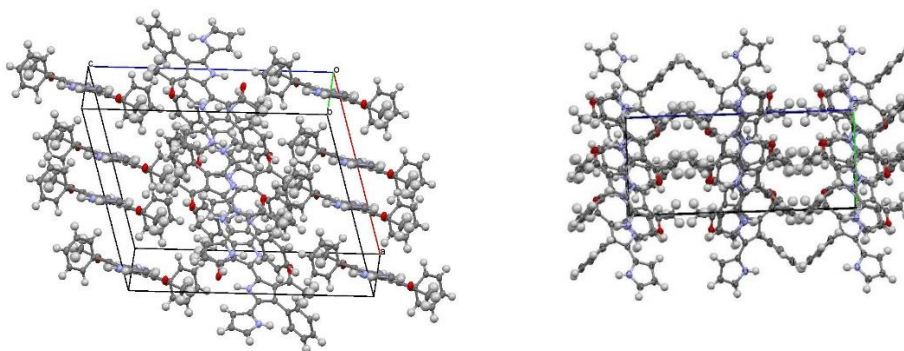


Figura 3-13: Celda **QP02**, vista superior (izquierda) y lateral (derecha).

3.3. Formación de macrociclos derivados del cuaterpirrol

Una vez obtenidos los cuaterpirroles **QP01-3** se plantea la posibilidad de preparar macrociclos que contengan esta estructura. Existen diversos modos de obtener macrociclos a partir de oligómeros del pirrol, entre ellos la reacción de MacDonald, ampliamente usada para la obtención de porfirinas, caracterizada por unir las unidades de pirrol a través de un grupo metino; o el acoplamiento de McMurry el cual generaría un macrociclo con dos puentes olefínicos. Por otra parte, también se podrían acoplar dos cuaterpirroles mediante una reacción de acoplamiento oxidante, generado así un macrociclo sin puentes de unión entre los pirroles (Figura 3-14).

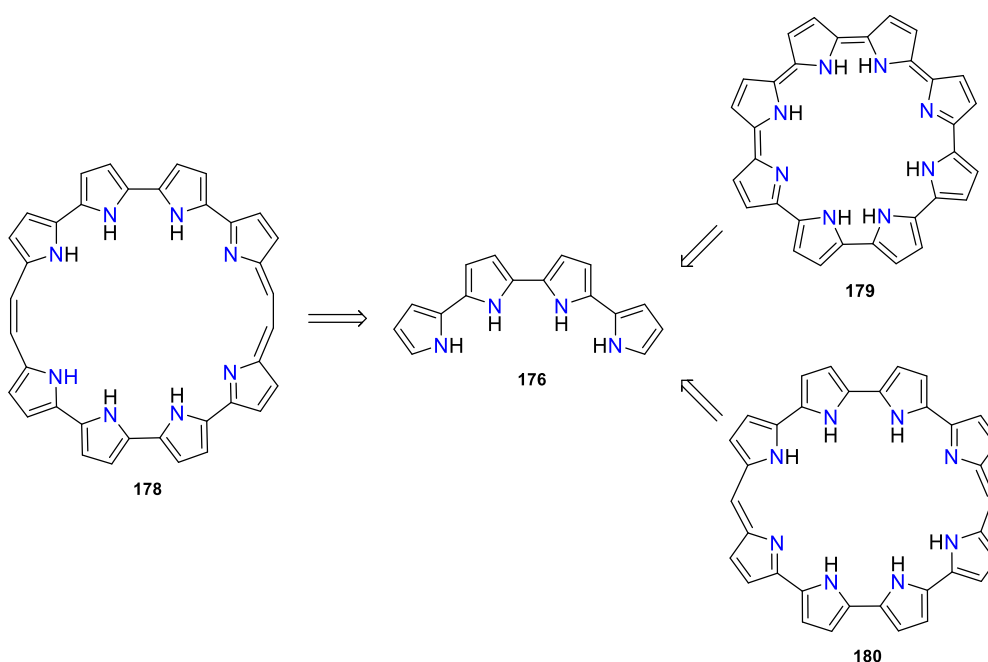


Figura 3-14: Análisis retrosintético de macrociclos del cuaterpirrol.

Evidentemente, las reacciones podrían realizarse únicamente con el cuaterpirrol para obtener un macrociclo simétrico, o podrían realizarse con otros derivados de pirrol o de otros heterociclos para obtener macrociclos cruzados.

3.3.1. Obtención de macrociclos mediante la reacción de MacDonald

3.3.1.1. Síntesis de las [32]octafirinas(1.0.0.0.1.0.0.0) **M01-2**

La formación de porfirinas fue inicialmente descrita por Rothemund a partir de pirrol y un aldehído. Más adelante MacDonald introdujo los dipirrometanos consiguiendo así un mejor rendimiento y la posibilidad de obtener diferentes sustituyentes en sus posiciones *meso* (Figura 3-15).²⁴ Esta metodología se ha aplicado en la preparación de diversas porfirinas expandidas.¹⁹

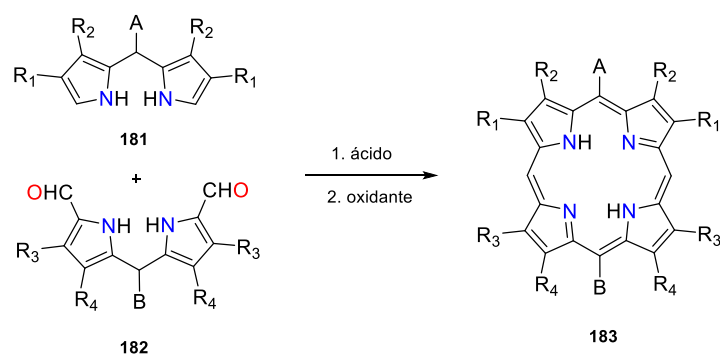


Figura 3-15: Condensación de MacDonald de tipo 2+2.²⁴

No obstante, las octafirinas que presentan dos cuaterpirroles en su estructura fueron descritas en el grupo de Sessler y fueron obtenidas mediante una ciclación oxidante (Figura 3-5).²⁵ Estos macrociclos presentan un sistema conjugado de 32 electrones π , lo cual en teoría representa que el macrociclo es antiaromático ($4n$ electrones). Seidel y col. estudiaron éste tipo de compuestos y concluyeron que se trataba de compuestos no aromáticos por falta de planaridad en su estructura.¹⁷

El análisis retrosintético de la octafirina **180** revela que se necesita de un cuaterpirrol que presente dos grupos electrófilos (**184**) para que se pueda dar la condensación (Figura 3-16), como por ejemplo un derivado diformilado del cuaterpirrol.

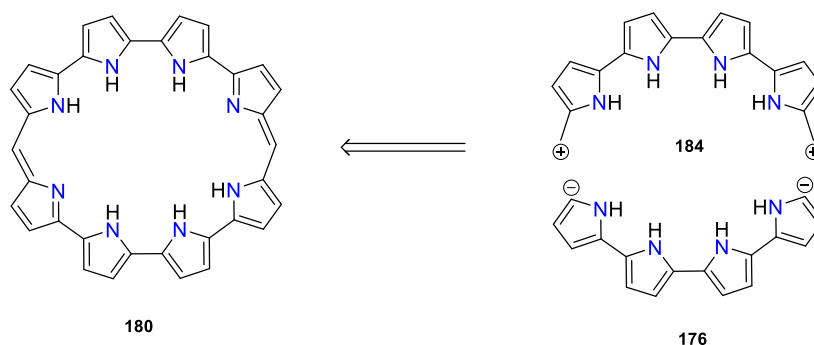


Figura 3-16: Análisis retrosintético de la octafirina.

La obtención del derivado diformilado del cuaterpirrol se realiza mediante una formilación de Vilsmeier-Haack (Figura 3-17).¹⁴ Este macrociclo ya se sintetizó previamente mediante técnicas de acoplamiento oxidante, no por acoplamiento de MacDonald.¹⁷ La reacción de formilación del cuaterpirrol **QP01** y **QP03** se realiza en *N,N*-dimetilformamida en presencia de POCl_3 , para posteriormente realizar una hidrólisis del complejo de Vilsmeier-Haack con AcONa y rendir el producto diformilado (**QP01CHO** y **QP03CHO**).¹⁴

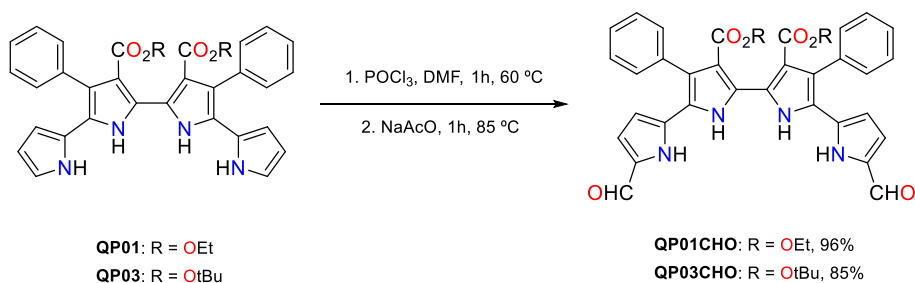


Figura 3-17: Formilación de Vilsmeier-Haack para los cuaterpírroles **QP01** y **QP03**.

Para obtener las octafirinas **M01-2** se disuelven el cuaterpirrol (**QP01** o **QP03**) y el cuaterpirrol diformilado (**QP01CHO** o **QP03CHO**) en cloroformo desgasificado. Posteriormente, se añade una disolución de HCl en etanol (Figura 3-18). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 12 h. A continuación, se agita 2 h al aire para asegurar la oxidación del producto.

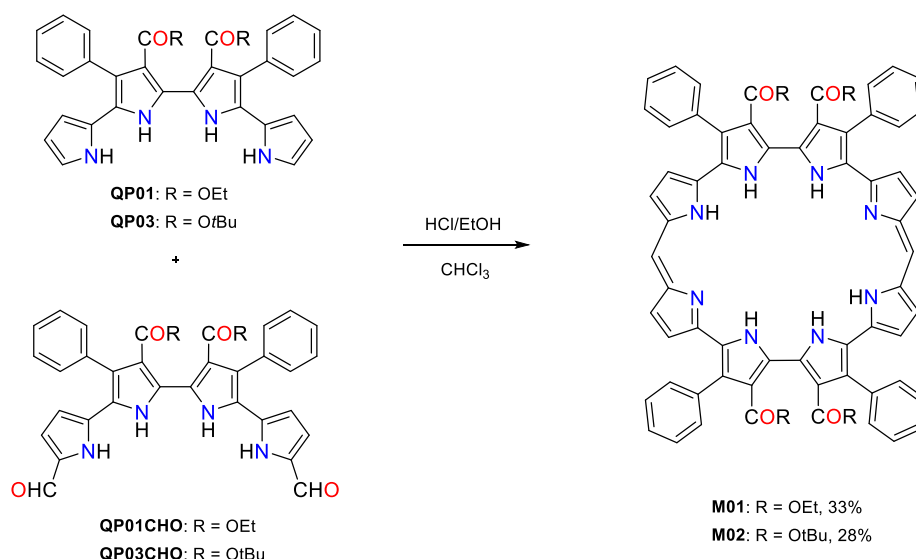


Figura 3-18: Síntesis de las octafirinas **M01-2** por la condensación de MacDonald del cuaterpirrol **QP01** o **QP03** con el derivado diformilado **QP01CHO** o **QP03CHO**.

El crudo de reacción se purifica mediante una columna cromatográfica de sílice rindiendo las octafirinas **M01** y **M02** con un rendimiento del 33% y 27% respectivamente. Los compuestos se caracterizan por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR y AEO. En el espectro de ^1H -RMN (cf. Parte Experimental) de **M01** se pueden observar dos señales pertenecientes a los grupos NH del macrociclo, a 12,50 ppm (4H) y a 11,76 ppm (2H). Para la molécula **M01** se obtienen monocristales de calidad suficiente y se resuelve su estructura por difracción de rayos X (Figura 3-19 y Figura 3-20).

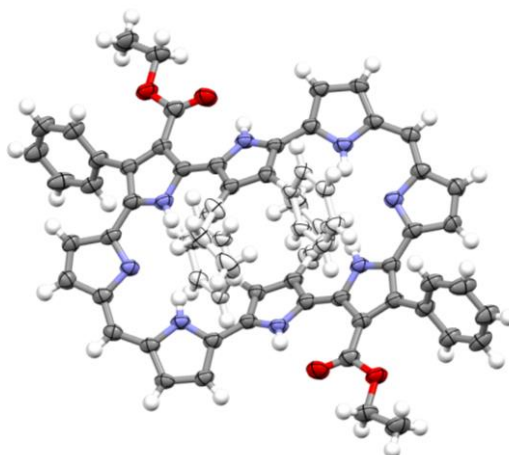


Figura 3-19: Vista superior de la estructura cristalina de **M01**

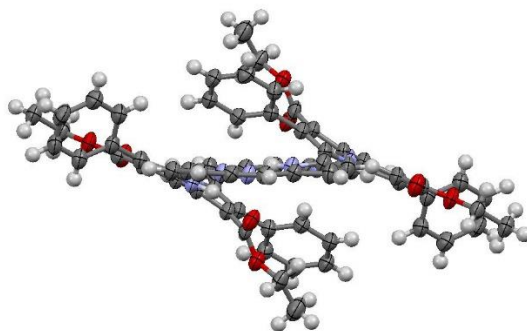


Figura 3-20: Vista lateral de la estructura cristalina de la octafirina **M01**.

Tal y como sucede con la octafirina obtenida por Seidel y col.¹⁷ la estructura de la octafirina **M01** no es plana, además la presencia de los ésteres y de los fenilos genera una distorsión que hace que dos de los pirroles estén dirigidos hacia fuera del anillo del macrociclo. En la Figura 3-21 se han eliminado los ésteres y fenilos para poder observar mejor la disposición de los pirroles en la estructura de la octafirina.

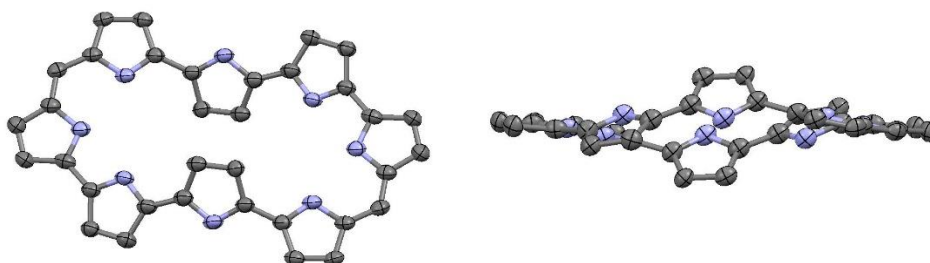


Figura 3-21: Vista frontal (Izquierda) y lateral (derecha) de la octafirina **M01**. Ésteres, fenilos e hidrógenos han sido omitidos por claridad.

3.3.1.2. Síntesis de la [24]hexafirina(1.0.1.0.0.0) **M03** y de la heteroheptafirina **M04**

Una vez comprobada la reactividad del cuaterpirrol para la obtención de macrociclos mediante la reacción de acoplamiento de MacDonald, se procede a la obtención de nuevos macrociclos con diferentes derivados diformilados (Figura 3-22).

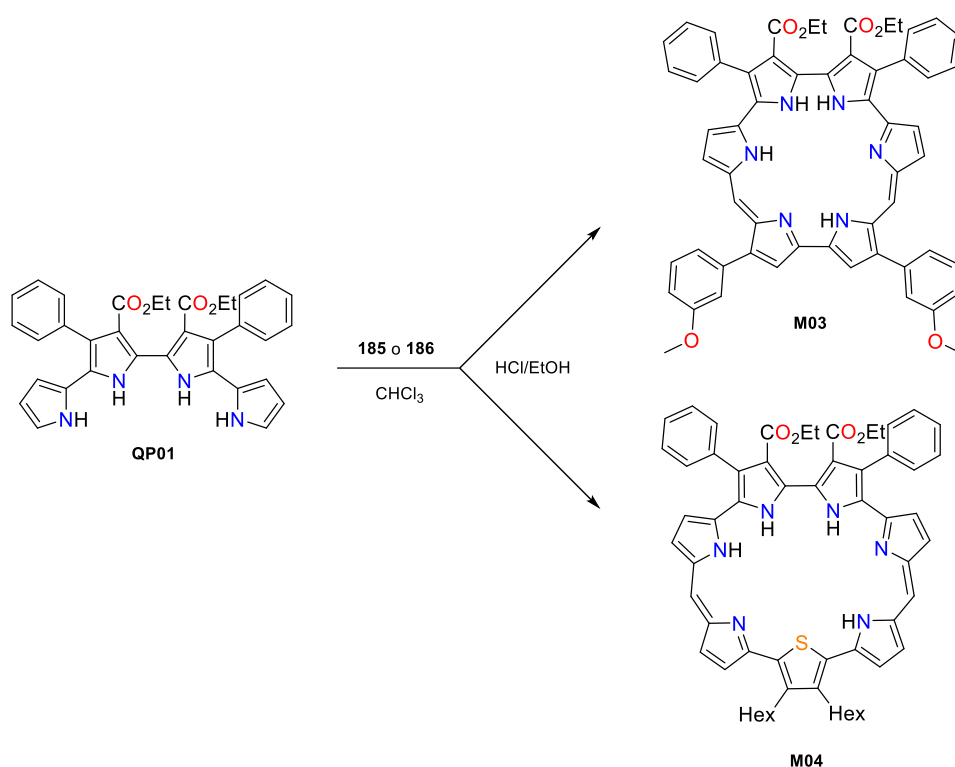


Figura 3-22: Síntesis de la hexafirina **M03** y de la heteroheptafirina **M04**.

Para la síntesis de **M03** y **M04** se precisan de los intermedios **185** y **186**. (Figura 3-23). Con el producto **185** se propone obtener la hexafirina **M03**, ya descrita por Seidel y col. con aplicaciones como sensor de aniones o cationes.²³ Con el producto **186** se obtendría un nuevo macrociclo de 7 heterociclos (6 pirroles + 1 tiofeno), el producto **M04**. La formación de porfirinas expandidas con pirrol y tiofeno han mostrado mucho interés debido a sus propiedades físicas únicas,^{26–30} por esta razón se plantea la formación de una heptafirina con tiofeno, el producto **M04**.

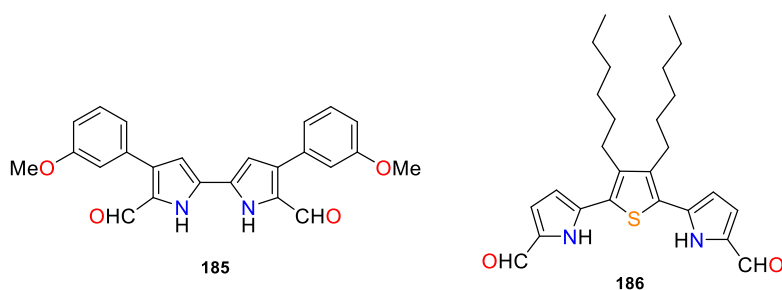
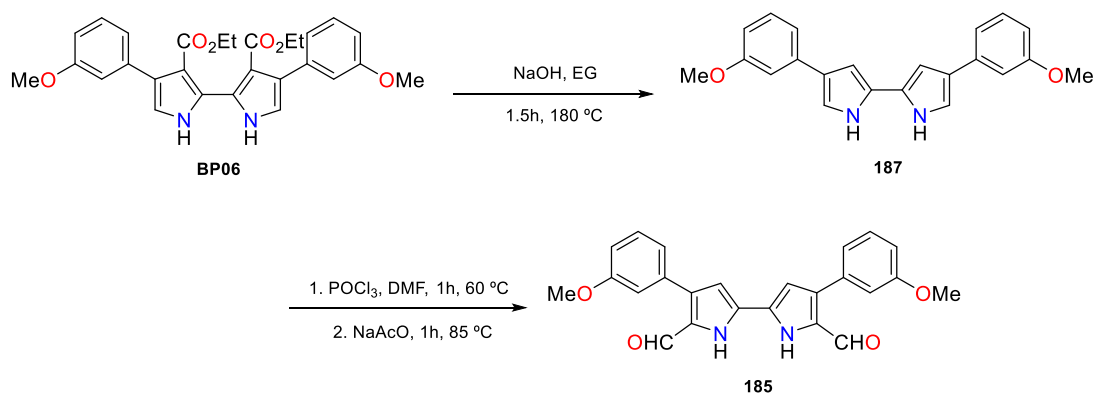
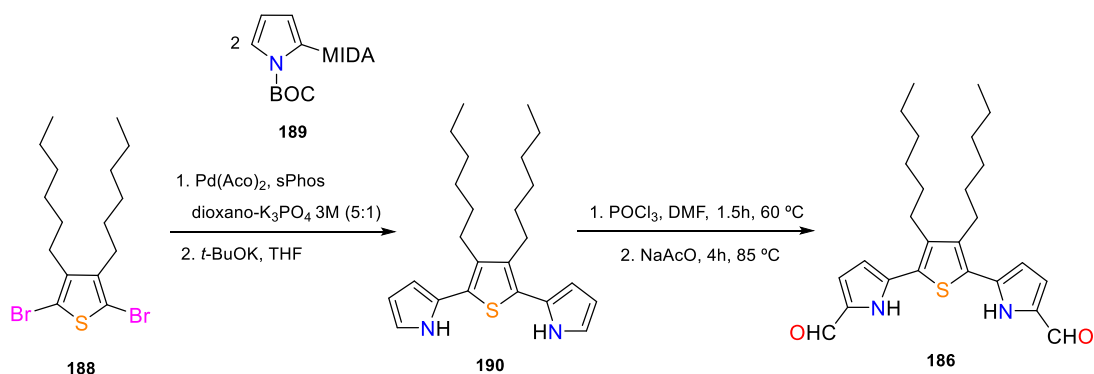


Figura 3-23: Bipirrol **185** y tienodipirrol **186**.

El producto **185** se obtiene de la formilación de **187**, que a su vez se obtuvo de la saponificación/descarboxilación de **BP05** según la metodología descrita por Sánchez-García y col. (Figura 3-24).¹⁴

Figura 3-24: Síntesis de bipirrol diformilado **185**.

El producto **186** se obtiene a partir del derivado dibromado del dihexiltiofeno **188**, haciendo reaccionar **188** con dos equivalentes del derivado MIDA borónico del pirrol **189** en presencia de un catalizador de paladio. La posterior desprotección del BOC (**190**) y la formilación en condiciones de Vilsmeier-Haack rinde el compuesto **186** con un rendimiento global del 28% (Figura 3-25).

Figura 3-25: Síntesis del **186** mediante la reacción de Suzuki y la formilación de Vilsmeier-Haack.

Se repiten las mismas condiciones utilizadas para la obtención de **M01** para el bipirrol **185** y el compuesto **186**, para que reaccionen con **QP01** y formen los macrociclos respectivos **M03** y **M04**. Se obtienen **M03** y **M04** con un rendimiento del 45% y 71% respectivamente. El macrociclo **M03** ya fue descrito por Seidel y col. mediante una ciclación oxidante,²³ mientras que el macrociclo **M04** tiene una estructura totalmente nueva, siendo éste una heptafirina con 6 pirroles y 1 tiofeno en su estructura.

Para la caracterización de ambos productos se realizan los análisis de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR, AEO y espectrofotometría de UV-Vis. En el espectro de ^1H -RMN de la hexafirina **M03** se puede

observar la presencia de una señal del grupo NH a 18,23 ppm (4H), esta señal se ha desplazado a campo bajo respecto a sus productos de partida (14,03 ppm para **185**, cf. Parte Experimental). Por otro lado las señales de los grupos CH de los pirroles se observan a unos desplazamientos químicos inferiores a 6 ppm, mientras que los productos de partida están por encima de este valor. Éste es un efecto característico de corriente electrónica antiaromática ($4n$ electrones π , 24 electrones, $n = 6$) (Figura 3-26).

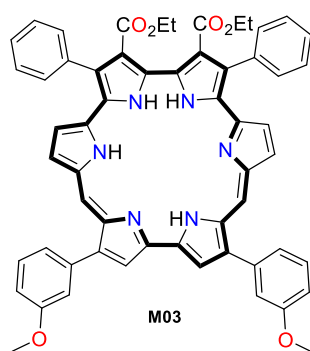


Figura 3-26: Conjugación para la hexafirina **M03**.

El espectro de absorción de la hexafirina **M03** se presenta en la Figura 3-27, en éste se observa un máximo de absorción a 468 nm ($7,3 \cdot 10^4$). Al realizar un lavado con HCl 1 M de **M03** disuelto en CHCl_3 se obtiene el complejo **M03·2HCl**, en este caso el espectro de absorción presenta un desplazamiento batocrómico del máximo hasta 507 nm ($8,4 \cdot 10^4$) y la aparición de otras dos bandas a 415 nm ($2,8 \cdot 10^4$) y 581 nm ($2,6 \cdot 10^4$). Este tipo de macrociclos se han usado como agentes complejantes de metales y de aniones, de ahí su interés en determinar su comportamiento en presencia de aniones.²³

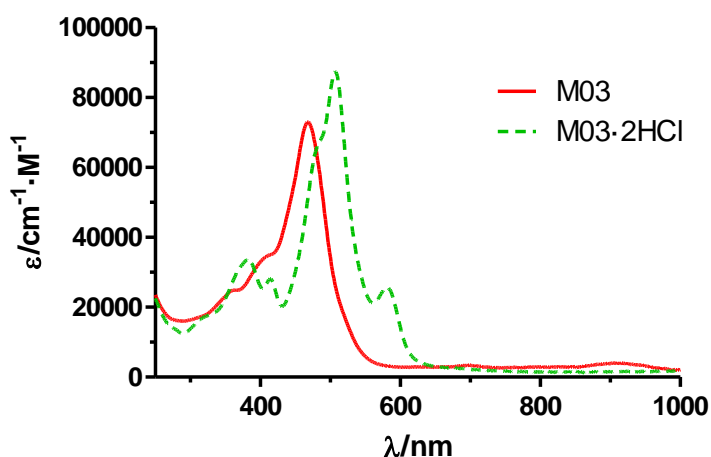


Figura 3-27: Espectros de absorción UV-Vis de **M03** y **M03·2HCl** en CHCl_3 .

En el caso del macrociclo **M04**, éste presenta su máximo de absorción a 489 nm ($6,0 \cdot 10^4$), con un espectro de UV-Vis similar al de la hexafirina **M03** (Figura 3-28). Al añadir H_2SO_4 o HCl se observa un cambio de color de pardo a violeta intenso en ambos casos, con un desplazamiento batocrómico y un incremento de los coeficientes de absorción molar. El complejo **M04·2HCl** presenta tres máximos de absorción a 404 nm ($3,4 \cdot 10^4$), 523 nm ($8,5 \cdot 10^4$) y 599 nm ($4,4 \cdot 10^4$). El complejo **M04·H₂SO₄** muestra también máximos a 399, 512 y 594 nm. En este caso no se ha podido obtener la estructura cristalina del compuesto **M04**, pero se realiza un cálculo computacional para determinar la geometría de la molécula. Las geometrías se optimizan con un nivel de teoría de DFT B3LYP, con una base 6-31G(d,p) (Figura 3-29). Los valores NICS(0) para el producto **M04·H₂SO₄** son obtenidos por el método GIAO con un nivel de teoría B3LYP con la base 6-31G(d,p), basado en la geometría optimizada. En ambos casos, se eliminan las cadenas hexílicas del tiofeno, por simplicidad de cálculo, y se realizan en cloroformo como disolvente.

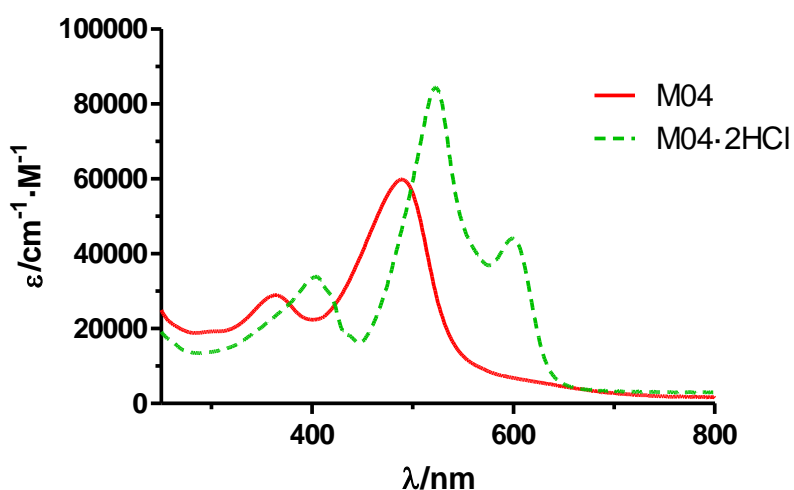


Figura 3-28: Espectros de absorción UV-Vis de **M04** y **M04·2HCl** en CHCl_3 .

El cálculo computacional de **M04** indica que la estructura no es plana (Figura 3-29). Sin embargo, la optimización de la estructura del complejo **M04·H₂SO₄** produce una planarización de la estructura, de aquí que se potencie su carácter antiaromático y se observe un desplazamiento batocrómico en el UV-Vis.

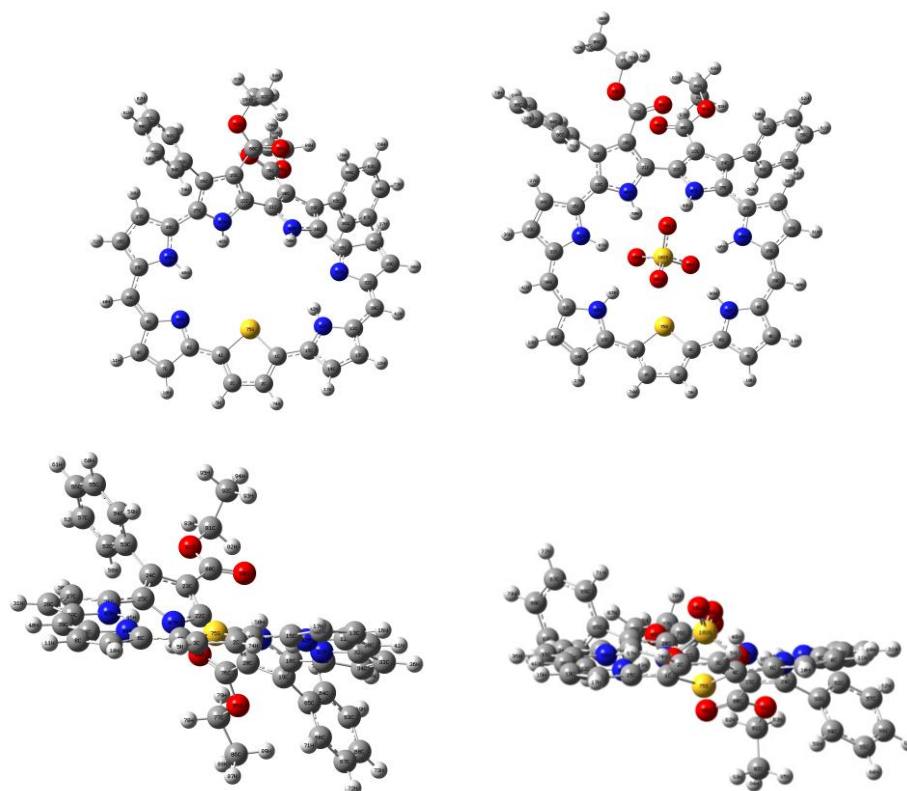


Figura 3-29: Vista superior y lateral del cálculo de **M04** (izquierda) y **M04·H₂SO₄** (derecha).

Los complejos de **M04** se estudian por ^1H -RMN. El espectro de ^1H -RMN para **M04** muestra una señal deuterable a 4 ppm, la cual debe pertenecer a los grupos NH (Figura 3-30). Las señales de los grupos NH en ^1H -RMN para los productos **M04·2HCl** y **M04·H₂SO₄** sufren un desplazamiento a campo bajo, un efecto característico de los compuestos antiaromáticos (**M04·H₂SO₄** a 19,65 y 21,02 ppm, **M04·2HCl** a 19,15, 19,57 y 20,60 ppm). A su vez, las señales de los grupos CH de los pirroles se mueven a campo alto. Éste efecto también se puede observar para el producto de partida **186**, donde las señales de los grupos CH del 2,2'-dihexiltiofeno se mueven de 2,69 ppm a 2,57 ppm para **M04**, y la señales de los grupos CH de los pirroles se desplazan de 6,50 – 7,03 ppm para **186**, a 5,54 - 6,53 ppm para **M04**. En el cálculo computacional realizado para el producto **M04** y **M04·H₂SO₄** también se realizó una simulación del espectro de ^1H -RMN. Los valores NICS(0) para el producto **M04·H₂SO₄** son obtenidos por el método GIAO con un nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), basado en la geometría optimizada, donde se observa que las señales de los grupos NH aparecen entre 20 – 24 ppm para **M04·H₂SO₄**.

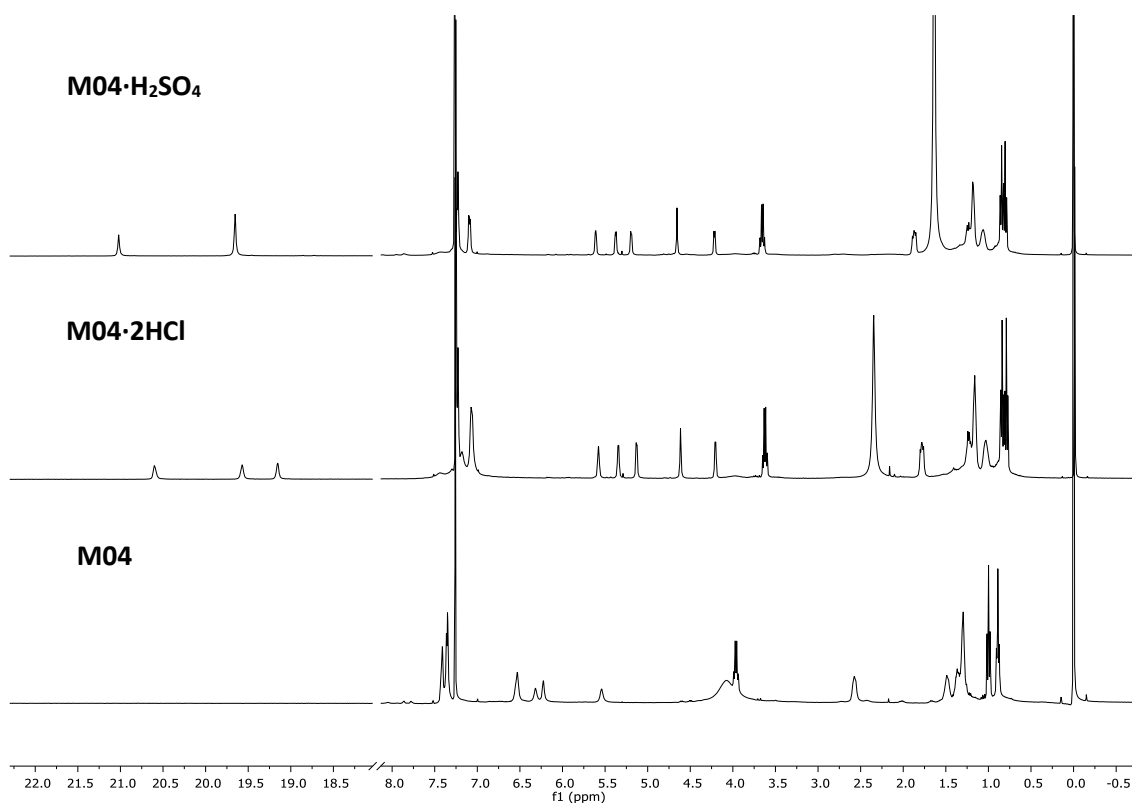


Figura 3-30: Comparación ^1H -RMN de **M04**, **M04·2HCl** y **M04·H₂SO₄** en CDCl_3 .

La formación de las sales con H_2SO_4 y HCl del producto **M04** potencia el carácter antiaromático de éstas, de modo que se observa un desplazamiento batocrómico en el espectro UV-Vis y un movimiento de las señales de los grupos NH a campo bajo, un efecto característico de los compuestos antiaromáticos. La formación de complejos con H_2SO_4 y HCl limita la rotación del macrociclo, así como también mejora el solapamiento de orbitales de los pirroles que favorece el corriente paramagnético presente en un macrociclo con comportamiento antiaromático (Figura 3-31).

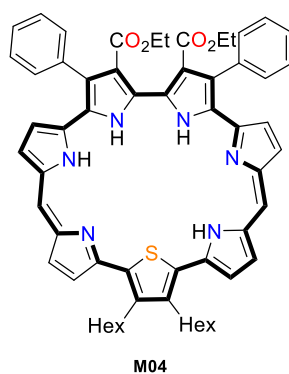


Figura 3-31: Conjugación macrociclo **M04**.

3.3.2. Síntesis de un porficeno expandido ([34]octafirina(2.0.0.0.2.0.0.0)) con la reacción de McMurry

La reacción de McMurry se ha usado ampliamente para la obtención de diversos tipos de macrociclos, un claro ejemplo es la síntesis de porfírenos, los cuales se obtienen por acoplamiento de los dialdehídos **56** (Figura 3-32).¹⁵

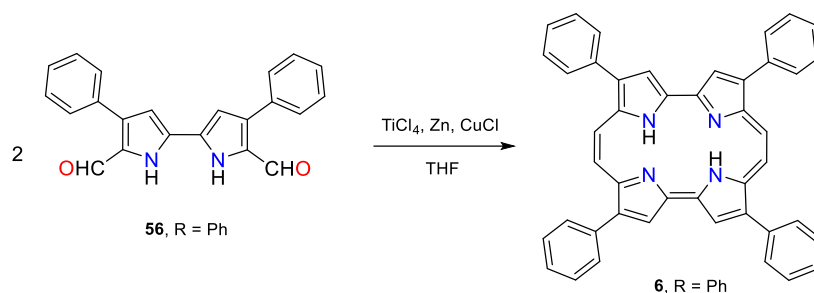


Figura 3-32: Síntesis del porficeno por acoplamiento de McMurry del 2,2'-bipirrol diformilado **56**.¹⁵

La obtención de un porficeno expandido sería un buen modo de comprobar cómo afecta la longitud de la cadena pirrólica al espectro de absorción UV-Vis. Para ello se propone la obtención del compuesto **MM01**. La síntesis implica la reacción de McMurry entre dos equivalentes del dialdehído **QP01CHO**. El uso del cuaterpirrol diformilado (**QP01CHO**) habría de permitir la obtención de un porficeno expandido **MM01** (Figura 3-33).

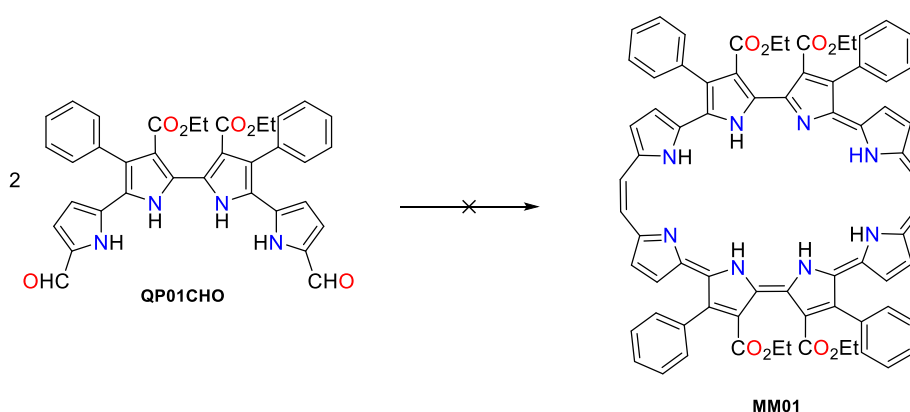


Figura 3-33: Reacción propuesta para la obtención de un porficeno expandido **MM01**.

La reacción de McMurry se lleva a cabo en condiciones de alta dilución, para maximizar la formación del producto, y se realiza con 0,5 g de producto de partida. Sin embargo, no se obtiene

el producto deseado. En vez del macrociclo **MM01** se obtiene un polímero de color verde con una solubilidad muy baja incluso en DMSO. Se realiza una columna cromatográfica de sílice del crudo de reacción pero en ninguna fracción se observa la presencia por ^1H -RMN del producto esperado.

Se postula que la presencia de los ésteres en el cuaterpirrol **QP01CHO** puede haber impedido la formación del porficeno expandido, tanto por su efecto aceptor como por un efecto estérico (cf. 3.4. Trabajos futuros).

3.3.3. Síntesis de macrociclos del cuaterpirrol mediante un acoplamiento oxidante

En 2002, Seidel y col. desarrollaron la primera metodología para obtener ciclo[n]pirroles a partir de FeCl_3 como agente oxidante.¹⁸ Estos compuestos muestran aplicaciones como agentes complejantes de sulfato o cristales líquidos.^{31,32} En esta metodología se realiza una adición lenta del compuesto disuelto en DCM a una mezcla bifásica de $\text{DCM-H}_2\text{SO}_4$ 1 M con FeCl_3 , dónde la reacción de formación del macrociclo se realiza en la interfase de las dos disoluciones, de modo que se evita una más que posible polimerización del producto de partida en un medio oxidante. Seidel partió de diversos bipirroles para obtener siempre el ciclo[8]pirrol como producto mayoritario y complejoado con un anión sulfato (Figura 3-34).¹⁸

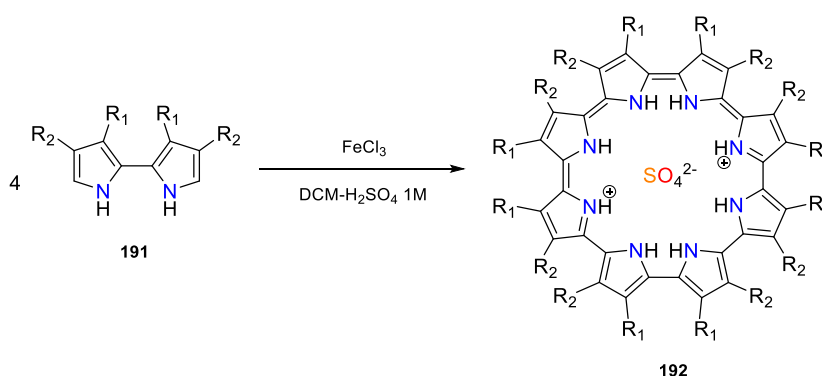


Figura 3-34: Síntesis del ciclo[8]pirrol **192** (Seidel y col.).¹⁸

El inconveniente que presenta la obtención del ciclo[8]pirrol ([30]octaafirina(0.0.0.0.0.0.0.0)) mediante esta metodología sintética es la elevada simetría de su estructura, la cual obstaculiza la sustitución regioselectiva impidiendo la preparación de sistemas complejos de polímeros o

receptores ditópicos.^{33–36} Otra aproximación mejor es posible para obtener ciclo[8]pirroles fáciles de sustituir. El análisis retrosintético del ciclo[8]pirrol revela que éste puede ser obtenido directamente a través del cuaterpirrol, siendo éste presente en su estructura (Figura 3-35).

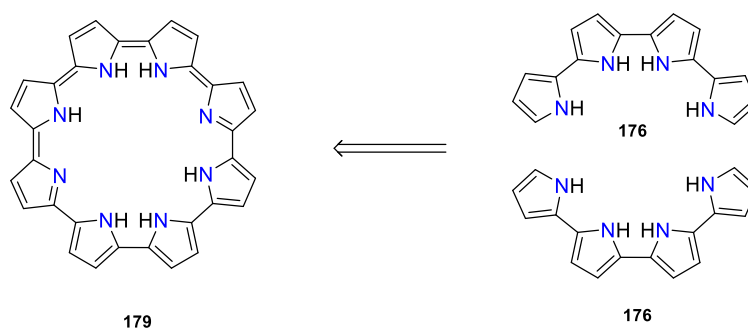


Figura 3-35: Análisis retrosintético del ciclo[8]pirrol **179**.

Esta síntesis permitiría la obtención de un ciclo[8]pirrol a partir de productos comerciales en tan sólo 4 pasos sintéticos, tal y como se muestra en la Figura 3-36.

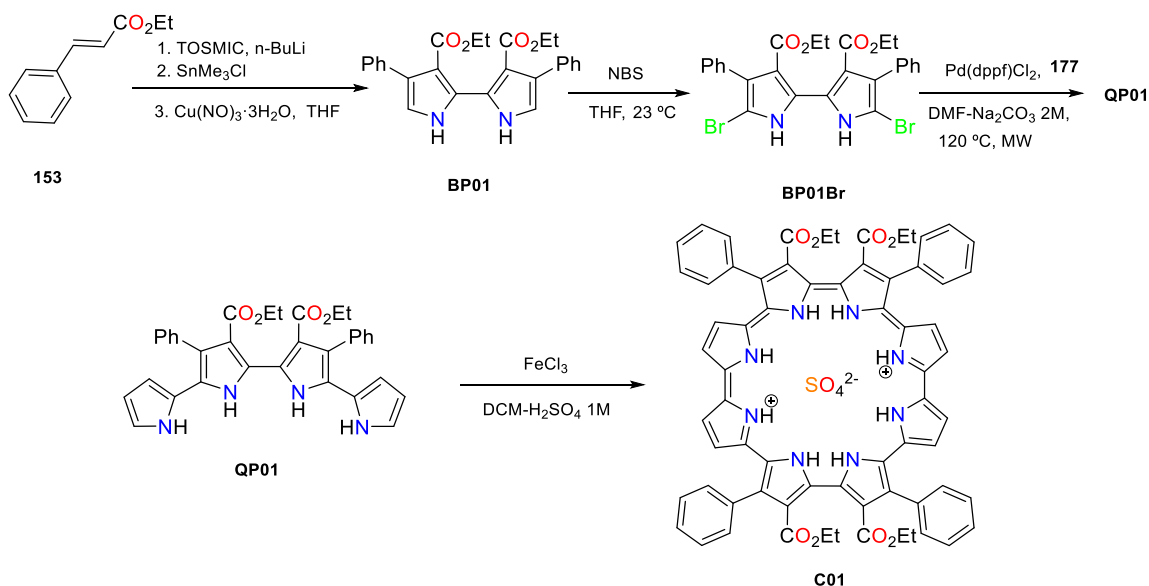


Figura 3-36: Síntesis del ciclo[8]pirrol **C01** a partir de un cuaterpirrol.

Se realiza la síntesis de los ciclo[8]pirroles **C01-3** a partir de los cuaterpirroles **QP01**, **QP02**, **QP03**, obteniéndose los macrociclos respectivos con un rendimiento del 38%, 78% y 31%. En todos los

casos se obtiene el ciclo[8]pirrol (**C01**, **C02** y **C03**) con un anión sulfato complejoado. El ^1H -RMN para el producto **C01** muestra la señales de los grupos NH a campo alto, exactamente a -0,74 ppm (4H) y a -1,75 ppm (4H) (Figura 3-37).

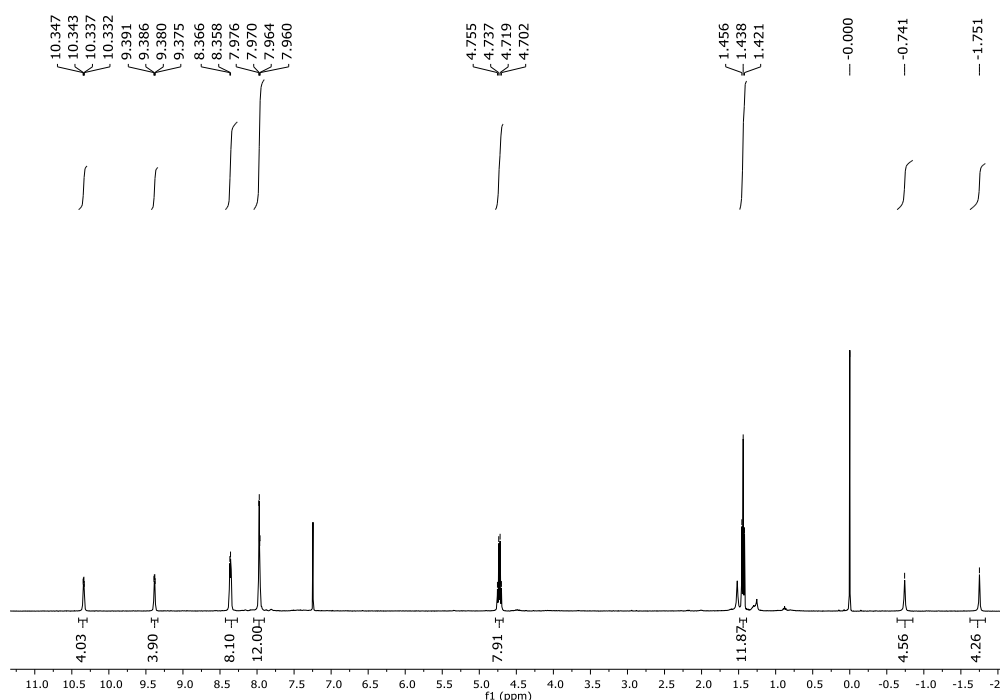


Figura 3-37: ^1H -RMN para el ciclo[8]pirrol **C01**.

Por otra parte, las señales de los CH de los pirroles salen por encima de 9 ppm, a 9,34 pm (4H) y a 10,34 ppm (4H) (Figura 3-37), en comparación con los cuaterpirroles **QP01-3** que tienen la señales entre 6 y 6,5 ppm (Figura 3-8). Este fenómeno es característico de los compuestos aromáticos que tienen $4n+2$ electrones según la regla de Hückel, el ciclo[8]pirrol tiene 30 electrones π ($4 \cdot n + 2 = 30$, $n = 7$) (Figura 3-38).

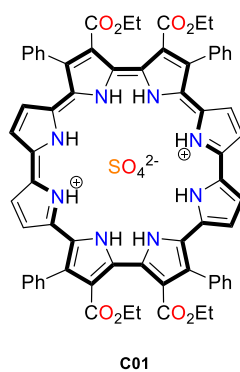


Figura 3-38: Conjugación para el ciclo[8]pirrol **C01**.

El espectro de absorción de estos compuestos muestra una banda de Soret muy intensa alrededor de 500 nm para todos los compuestos (**C01** (501 nm, $1,7 \cdot 10^5$), **C02** (504 nm, $1,2 \cdot 10^5$), **C03** (501 nm, $1,4 \cdot 10^5$)). Además, se observa una banda tipo Q muy amplia e intensa alrededor de 1000 nm (**C01** (974 nm, $1,5 \cdot 10^5$), **C02** (979 nm, $1,7 \cdot 10^5$), **C03** (980 nm, $1,1 \cdot 10^5$)) que presenta un hombro hacia 1050 nm (Figura 3-39, Figura 3-40).

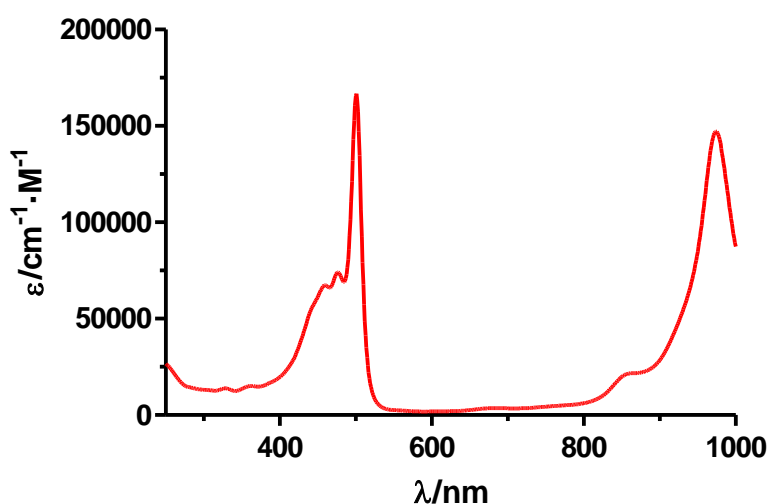


Figura 3-39: Espectro de absorción UV-Vis para el ciclo[8]pirrol **C01** en CHCl_3 .

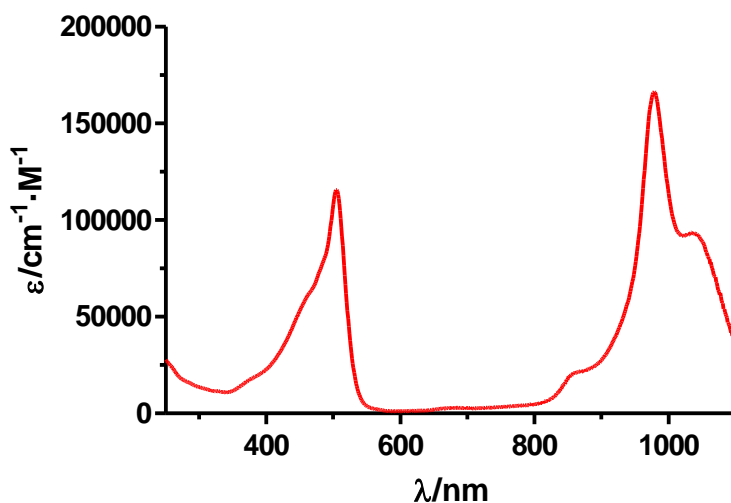


Figura 3-40: Espectro de absorción UV-Vis para el ciclo[8]pirrol **C02** en CHCl_3 .

Se obtienen cristales de calidad para realizar difracción de rayos X de **C01** mediante la evaporación lenta de mezclas de AcOEt-CHCl_3 en atmósfera de heptano (Figura 3-41).

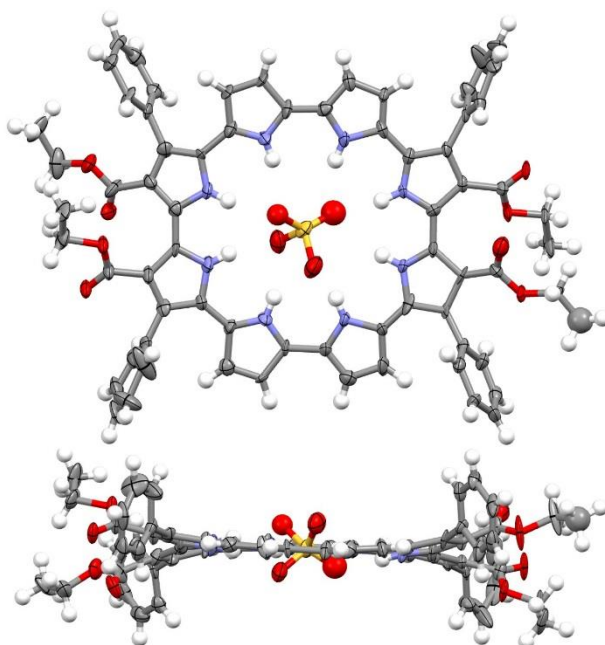


Figura 3-41: Vista frontal y lateral de la estructura cristalina para el ciclo[8]pirrol **C01**.

Como se puede observar la estructura es totalmente plana (Figura 3-41), todos los pirroles se encuentran formando puentes de hidrógeno con el anión sulfato, lo cual contribuye a la planaridad del sistema. A diferencia de los ciclo[8]pirroles desarrollados por Seidel y col.,¹⁸ los productos **C01-3** no tienen sustitución en 4 de sus pirroles lo cual favorece la geometría planar del macrociclo.

3.3.4. Obtención de derivados del ciclo[8]pirrol

3.3.4.1. *Obtención de un ciclo[n]pirrol plano y sin sustituyentes con dos unidades de benzobipirrol en su estructura (**CB01**)*

El ciclo[8]pirrol **C02** se preparó con el propósito de obtener un ciclobenzopirrol (**CB01**) mediante la reacción de McMurry (Figura 3-42). La presencia de dos unidades de benzobipirrol en la estructura del macrociclo debería de aumentar la rigidez del sistema.

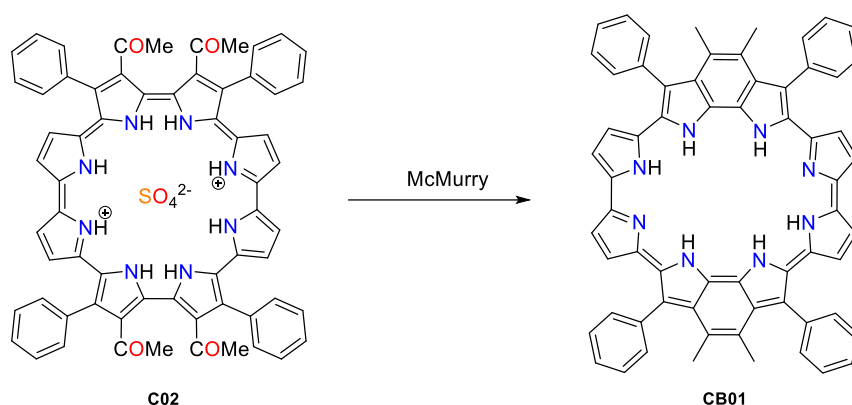


Figura 3-42: Ciclobenzopirrol **CB01** propuesto al tratar **C02** con condiciones de McMurry.

Con este fin, el ciclo[8]pirrol **C02** se somete a las condiciones de McMurry. Al ser una reacción de McMurry intramolecular se espera un buen resultado. No obstante, al intentar realizar el aislamiento del producto de la reacción no se observa la presencia de producto de partida ni tampoco la presencia de un producto mayoritario en la CCF ni en ^1H -RMN. El crudo de reacción es un sólido muy insoluble que apenas se disuelve en DMSO. A continuación, se realiza el espectro de UV-Vis del sólido obtenido y se compara con el del ciclo[8]pirrol **C02** (Figura 3-43).

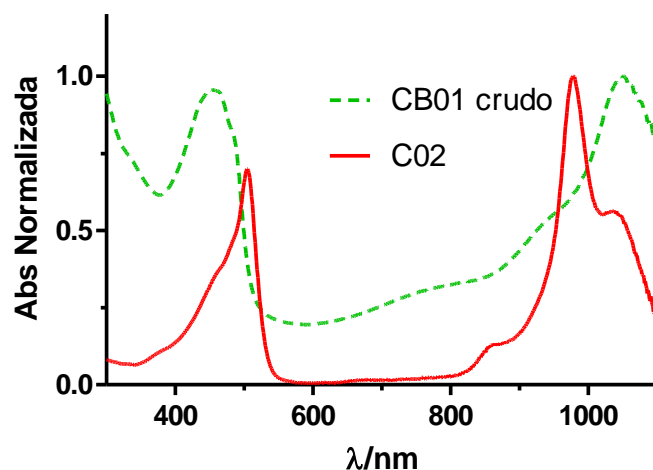


Figura 3-43: Comparación espectro de absorción UV-Vis del **C02** con el crudo de reacción de McMurry en CHCl_3 .

El espectro de absorción UV-Vis del sólido obtenido presenta bastantes semejanzas con el del ciclo[8]pirrol **C02**, pues ambos tienen una banda de Soret hacia 500 nm y una banda Q muy intensa. En el caso del supuesto producto **CB01**, éste presenta un desplazamiento batocrómico de 50 nm, con su máximo de absorción a 1051 nm. Con toda la información obtenida durante la caracterización de **CB01** no es posible verificar la identidad del macrociclo (cf. 3.4. Trabajos futuros).

3.3.4.2. Obtención de un tetrafenil ciclo[8]pirrol (**CE01**)

Los ciclo[8]pirroles **C01-3** obtenidos se caracterizan por poseer en su estructura grupos ésteres o cetonas en las posiciones 3,3' del 2,2'-bipirrol. La presencia de estos ésteres en el ciclo[8]pirrol es responsable de introducir interacciones entre los anillos que distorsionan la planaridad del macrociclo. La utilización de macrociclos planos como ligandos para estabilizar el G-Quadruplex se ha presentado como una buena opción para inhibir el enzima telomerasa asociada al crecimiento de tumores cancerígenos.^{37,38} Así pues, se propone la eliminación de los grupos ésteres para aumentar la planaridad del macrociclo.

La eliminación de los grupos ésteres *tert*-butilicos de los pirroles se encuentra descrita en la bibliografía. Esta reacción puede efectuarse o bien térmicamente o mediante un tratamiento con TFA.³⁹ Así pues, se realiza una prueba preliminar que consiste en llevar a reflujo una disolución de **C03** en TFA-CHCl₃ (1-1) (Figura 3-44).

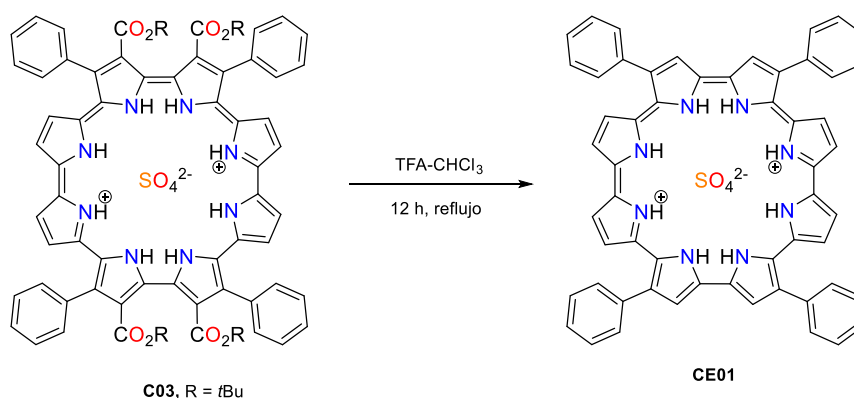


Figura 3-44: Eliminación de los ésteres por tratamiento a reflujo de **C03** con TFA-CHCl₃ (1-1).

El espectro de ¹H-RMN del crudo de reacción muestra la presencia de las señales únicamente del compuesto **CE01**. Al parecer todos los ésteres se han eliminado (Figura 3-45). Así, se observan dos señales a 10,96 y 10,20 ppm de integral 4H y 8H respectivamente, estas deben de pertenecer a los protones de los grupos CH de los pirroles. Las dos otras señales entre 8 – 9 ppm de integral 20H deben pertenecer a los grupos fenilos presentes en el macrociclo. A -4,8 y - 5 ppm se observan dos señales de integral 4H cada una que deben de pertenecer a los grupos NH. La eliminación de los ésteres habría de planarizar más el sistema, de modo que se espera observar las señales de los grupos NH a campo aún más alto que su predecesor el **C03**, y que las

señales de los grupos fenilos y los grupos CH pirrólicos se observen entonces a campo más bajo que su predecesor.

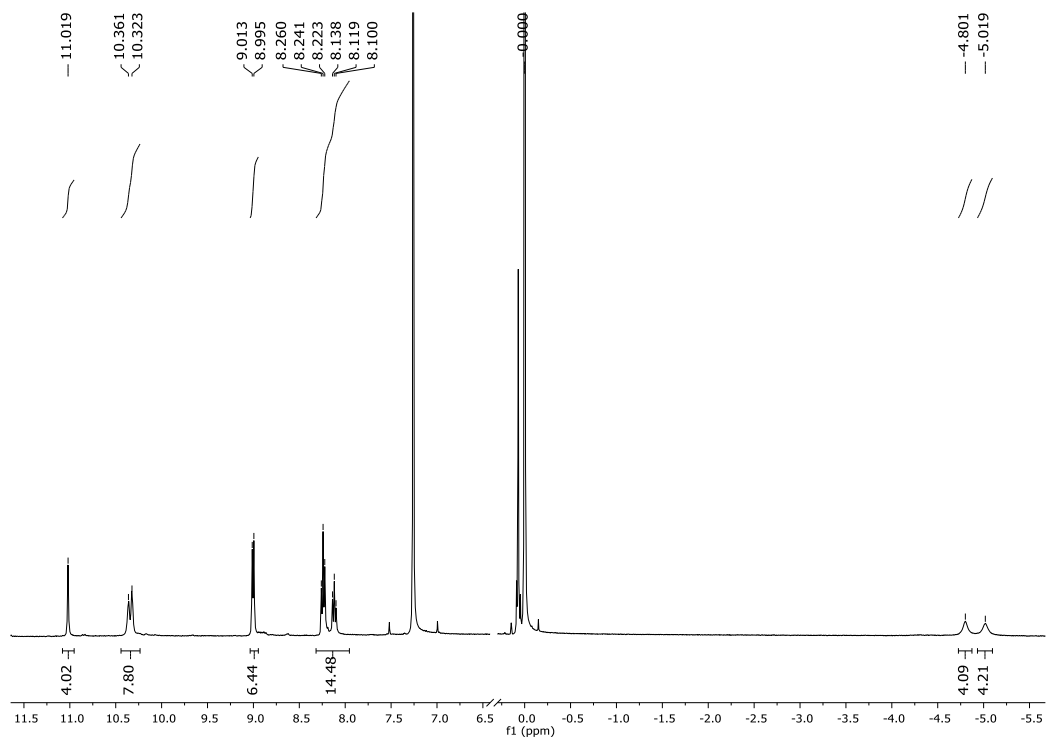


Figura 3-45: ^1H -RMN del producto CE01 en CDCl_3 .

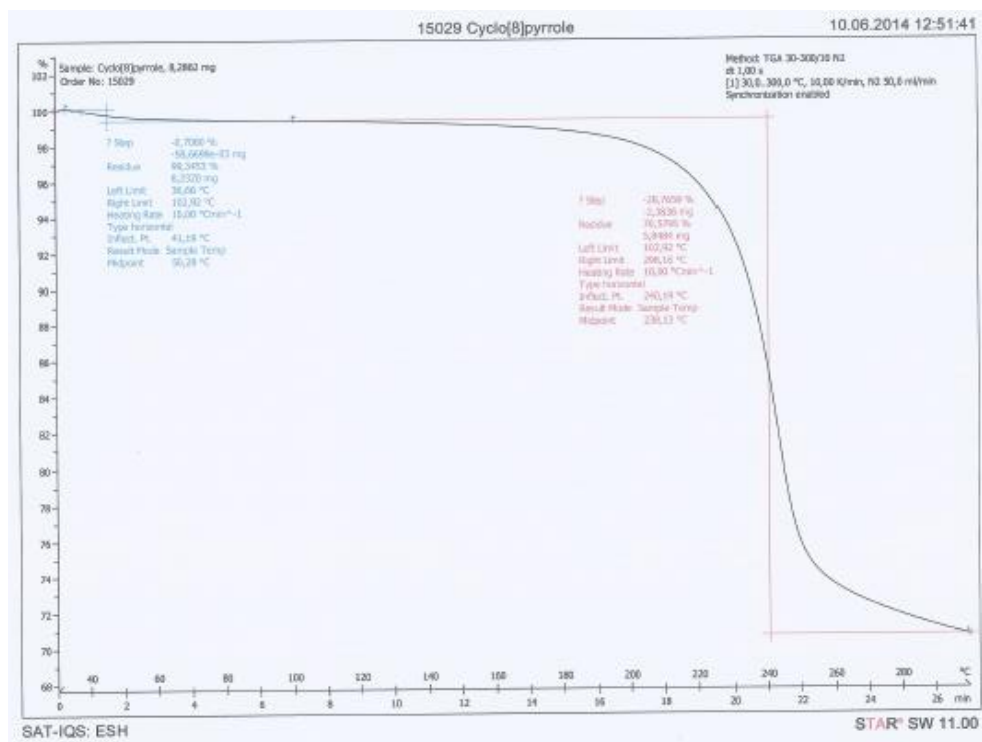


Figura 3-46: Análisis termogravimétrico (TGA) del producto C03.

Otro modo de eliminar los ésteres *tert*-butilicos consiste en un tratamiento térmico. Así, se realiza un análisis termogravimétrico (TGA) del producto **C03** para determinar si se ve la pérdida o no de los grupos éster (Figura 3-46). La pérdida de masa esperada es del 29% frente al 33% obtenido. Sin embargo no se puede realizar un espectro de ^1H -RMN para el residuo del TGA, pues se ha utilizado muy poca muestra.

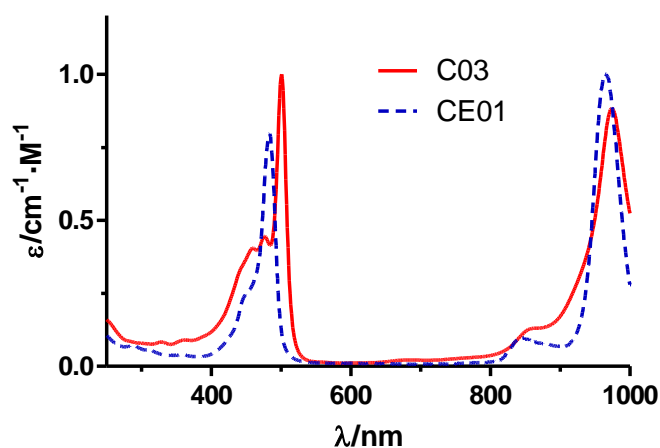


Figura 3-47: Comparación espectro UV-Vis de **C01** y **CE01**, en CHCl_3 .

El espectro de UV-Vis obtenido para **CE01** no difiere mucho del espectro del ciclo[8]pirrol **C01** con ésteres etílicos (Figura 3-47). El máximo de absorción de **CE01** se encuentra a 966 nm, ligeramente por debajo del máximo de **C01** a 974 nm. Una diferencia que si se pudo observar en el espectro UV-Vis de **CE01** es que la banda Q es más intensa que la banda de Soret, mientras que en el ciclo[8]pirrol con ésteres **C01** se tiene el efecto contrario.

También se realiza una optimización de la estructura **CE01** con el programa Gaussian® para determinar la estructura tridimensional de la molécula y los valores de ^1H -RMN teóricos que se habrían de obtener. La geometría se optimiza con un nivel de teoría de DFT B3LYP, con una base 6-31G(d,p) (Figura 3-29). Los valores NICS(0) para el producto **CE01** son obtenidos por el método GIAO con un nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), basado en la geometría optimizada. Como puede observarse en la Figura 3-48, la estructura **CE01** al eliminar los ésteres es prácticamente plana y los desplazamientos químicos para los grupos NH calculados son de -6 ppm, siendo los valores experimentales de -4,9 y -5,0 ppm.

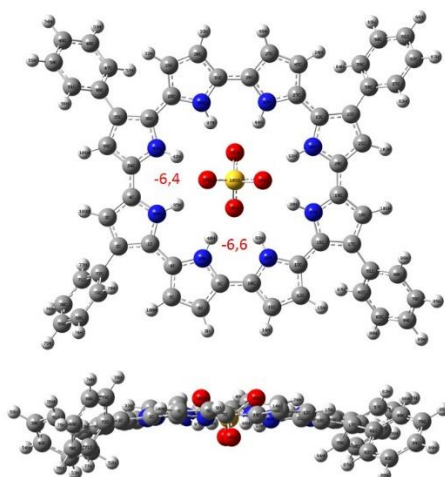


Figura 3-48: Optimización CE01.

Esta metodología permitiría la obtención de macrociclos sin ésteres en la posición 3,3' del 2,2'-bipirrol mediante un tratamiento térmico o con TFA. Para ello se necesitaría de la síntesis de un precursor que contenga ya el éster *tert*-butílico, como es el caso del bipirrol **BP05** sintetizado a partir del cinamato de *tert*-butilo.

3.4. Trabajos futuros

La formación de los cuaterpirroles **QP01-3** ha permitido la obtención de porfirinas expandidas y de ciclo[8]pirroles que hasta el momento necesitaban de síntesis más largas y complicadas. El uso de otras moléculas conjuntamente con el cuaterpirrol habría de permitir la obtención de nuevas porfirinas expandidas (Figura 3-49).

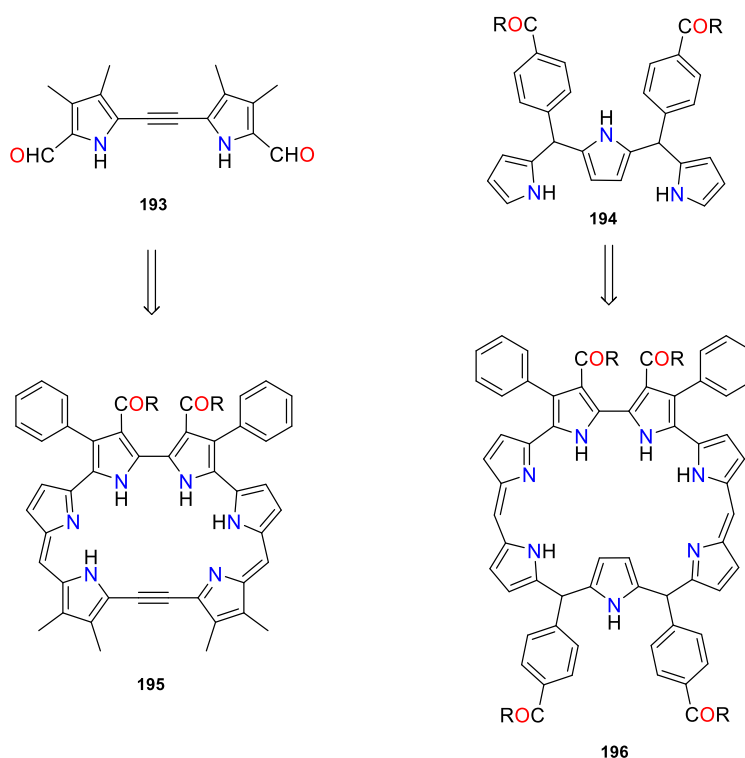


Figura 3-49: Propuestas de porfirinas expandidas derivadas del cuaterpirrol.

La metodología descrita para eliminar los grupos ésteres habría de acabar de ponerse a punto para obtener unos resultados óptimos. Del mismo modo, para evitar productos muy insolubles después de eliminar los ésteres habrían de obtenerse los macrociclos con grupos solubilizantes, pues los ésteres aparte de estabilizar el bipirrol le confieren solubilidad a los macrociclos.

En lo que respecta a la formación del ciclobenzobipirrol **CB01**, con toda la información obtenida no es posible verificar la formación del producto, posiblemente debido a un elevado grado de agregación del producto que no permite su caracterización. El siguiente paso sería el obtener el mismo producto con cadenas solubilizantes que dificultasen la agregación y aumentasen su solubilidad. Esto podría realizarse si se preparase un 2,2'-bipirrol con cetonas y cadenas alquílicas como el que se preparó ya en el capítulo 2 de la presente tesis (Figura 3-50).

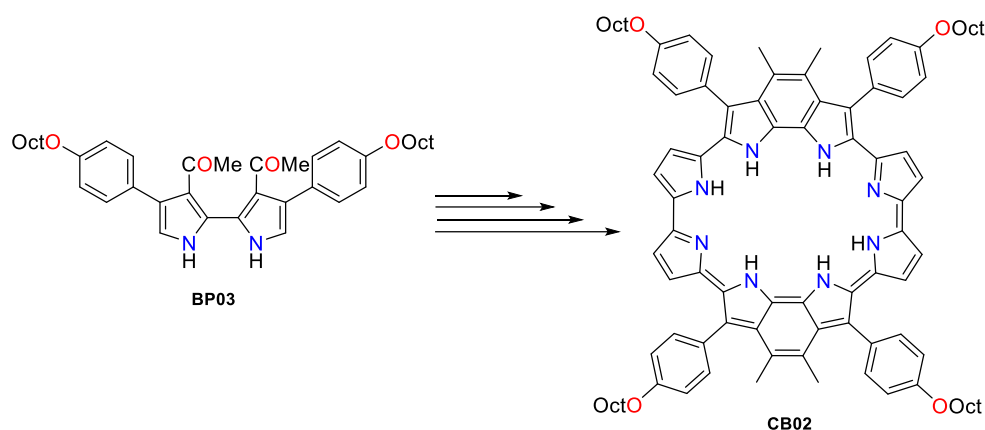


Figura 3-50: Propuesta de formación de un ciclobenzobipirrol con cadenas solubilizantes en *para* del fenilo en la posición 4,4'.

Las cadenas solubilizantes pueden añadirse en las posiciones *para* de los grupos fenilos presentes en el bipirrol, o también se podrían añadir a través del grupo cetónico, tal y como ya hicieron Sessler y col.⁴⁰ (Figura 3-51).

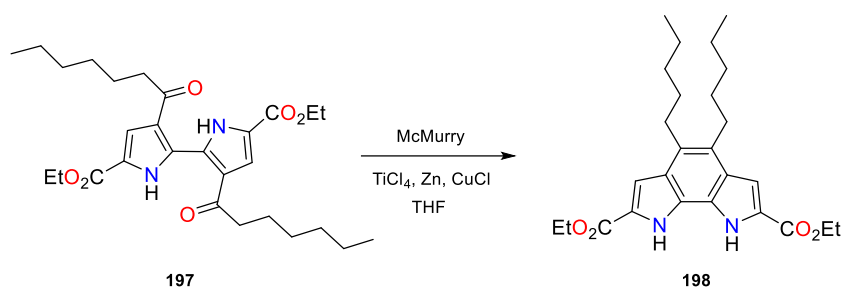


Figura 3-51: Síntesis de un benzobipirrol con cadenas solubilizantes (Sessler y col.).⁴⁰

Por último, para la obtención del porficeno expandido habrían de realizarse nuevos intentos con la formación de un cuaterpirrol diformilado sin ésteres, para así determinar si los grupos aceptores son los responsables de la no formación del porficeno expandido, tanto por su efecto aceptor como por su elevado volumen espacial. También se podría probar la reacción de McMurry a un nivel de dilución superior al realizado en primer lugar, de modo que el volumen de los ésteres no afectase tanto y se tuviese una probabilidad menor de que el producto polimerizase.

3.5. Bibliografía

- (1) Bauer, V. J.; Clive, D. L. J.; Dolphin, D.; Paine, J. B.; Harris, F. L.; King, M. M.; Loder, J.; Wang, S. W. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6429–6436.
- (2) Sessler, J. L.; Weghorn, S. *Expanded, Contracted & Isomeric Porphyrins*; 1997.
- (3) Saito, S.; Osuka, A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342–4373.
- (4) Preihs, C.; Arambula, J. F.; Magda, D.; Jeong, H.; Yoo, D.; Cheon, J.; Siddik, Z. H.; Sessler, J. L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12184–12192.
- (5) Marcos, E.; Anglada, J. M.; Torrent-sucarrat, M. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 5036–5046.
- (6) Panda, P. K.; Kang, Y. J.; Lee, C. H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 4053–4055.
- (7) Gupta, I.; Srinivasan, A.; Morimoto, T.; Toganoh, M.; Furuta, H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 4563–4567.
- (8) Shin, J. Y.; Furuta, H.; Yoza, K.; Igarashi, S.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190–7191.
- (9) Sessler, J. L.; Cyr, M. J.; Lynch, V.; McGhee, E.; Ibers, J. a. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2810–2813.
- (10) Rocha Gonsalves, A. M. d'A.; Kenner, G. W.; Smith, K. M. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 2203–2206.
- (11) Ka, J. W.; Lee, C. H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4609–4613.
- (12) Sessler, J. L.; Weghorn, S. J.; Hiseada, Y.; Lynch, V. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 56–67.
- (13) Ikeda, H.; Sessler, J. L. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2340–2342.
- (14) Sánchez-García, D.; Borrell, J. I.; Nonell, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 77–79.
- (15) Vogel, E.; Köcher, M.; Schmickler, H.; Lex, J. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1986**, *25*, 257–259.
- (16) Sessler, J. L.; Aguilar, A.; Sanchez-Garcia, D.; Seidel, D.; Köhler, T.; Arp, F.; Lynch, V. M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1887–1890.
- (17) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11257–11258.
- (18) Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422–1425.
- (19) Bucher, C.; Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **2002**, 328–329.
- (20) Köhler, T.; Hodgson, M. C.; Seidel, D.; Veauthier, J. M.; Meyer, S.; Lynch, V.; Boyd, P. D. W.; Brothers, P. J.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **2004**, 1060–1061.

- (21) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Bucher, C.; Lynch, V. *Chem. Commun.* **2000**, 1473–1474.
- (22) Köhler, T.; Seidel, D.; Lynch, V.; Arp, F. O.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6872–6873.
- (23) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Vivian, A. E.; Lynch, V.; Scott, B. L.; Webster Keogh, D. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 591–594.
- (24) *The Porphyrin Handbook: Synthesis and Organic Chemistry*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; Academic Press, 2000.
- (25) Seidel, D. Development of new methodologies for the synthesis of expanded porphyrins and aspects of the conformational behavior of some previously unknown oligopyrrolic systems, 2002, 244.
- (26) Mori, H.; Suzuki, M.; Kim, W.; Lim, J. M.; Kim, D.; Osuka, A. *Chem. Sci.* **2014**, *6*, 1696–1700.
- (27) Xu, H. J.; MacK, J.; Wu, D.; Xue, Z. L.; Descalzo, A. B.; Rurack, K.; Kobayashi, N.; Shen, Z. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16844–16867.
- (28) Rath, H.; Mallick, A.; Ghosh, T.; Kalita, A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9094.
- (29) Misra, R.; Chandrashekar, T. K. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 265–279.
- (30) Yoon, M. C.; Misra, R.; Yoon, Z. S.; Kim, K. S.; Lim, J. M.; Chandrashekar, T. K.; Kim, D. J. *Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6900–6905.
- (31) Eller, L. R.; Stępień, M.; Fowler, C. J.; Jeong, T. L.; Sessler, J. L.; Moyer, B. a. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11020–11021.
- (32) Stępień, M.; Donnio, B.; Sessler, J. L. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 1431–1435.
- (33) Park, I. W.; Yoo, J.; Kim, B.; Adhikari, S.; Kim, S. K.; Yeon, Y.; Haynes, C. J. E.; Sutton, J. L.; Tong, C. C.; Lynch, V. M.; Sessler, J. L.; Gale, P. a.; Lee, C. H. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2514–2523.
- (34) McConnell, A. J.; Beer, P. D. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 5052–5061.
- (35) Aydogan, a; Coady, D. J.; Lynch, V. M.; Akar, A.; Marquez, M.; Bielawski, C. W.; Sessler, J. L. *Chem. Commun.* **2008**, 1455–1457.
- (36) Kim, S. K.; Sessler, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2014**.
- (37) Baker, E. S.; Lee, J. T.; Sessler, J. L.; Bowers, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2641–2648.
- (38) Di Leva, F. S.; Zizza, P.; Cingolani, C.; D’Angelo, C.; Pagano, B.; Amato, J.; Salvati, E.; Sissi, C.; Pinato, O.; Marinelli, L.; Cavalli, A.; Cosconati, S.; Novellino, E.; Randazzo, A.; Biroccio, A. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 9646–9654.

- (39) Ito, M.; Matsunaga, N.; Yamada, M.; Hitaka, T.; Yamamoto, S. Substitued pyrroles derivatives. WO2007/145349, 2007.
- (40) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Bolze, F. R.; Koehler, T. Method for the preparation of cyclo[n]pyrroles via an oxidative coupling procedure. U.S. Patent No. 6,984,734, 2006.

Capítulo 4.

Obtención del sexipirrol y de macrociclos derivados

Se presenta la síntesis de un sexipirrol estable y reactivo para la formación de macrociclos. Éste se obtiene mediante la previa formación de un cuaterpirrol dibromado estable a temperatura ambiente. La formación del sexipirrol permite la obtención de porfirinas expandidas de 10 y 12 unidades de pirrol en su estructura.

4. Obtención del sexipirrol y de macrociclos derivados

4.1. Introducción

Las aplicaciones de macrociclos pirrólicos abarcan una gran variedad de campos, desde el reconocimiento de aniones, hasta la química médica.¹⁻⁴ Como ejercicio sintético pero a la vez también teórico, cabe preguntarse cuántas unidades de pirrol pueden acomodarse en una porfirina expandida. Por supuesto, el gran interés radica, sobre todo en conocer las propiedades de estos compuestos al aumentar el tamaño del anillo. No obstante, la obtención de tales macrociclos no es sencilla y son múltiples los problemas sintéticos a resolver, en particular la obtención de los oligómeros de partida, su reactividad y solubilidad.

Curiosamente, la familia de macrociclos pirrólicos expandidos no es tan extensa como la familia de ciclotiofenos. Mientras que se han obtenido gran variedad de ciclos de más de 10 unidades de tiofeno y también ciclos mixtos de pirrol y tiofeno de hasta 10 unidades,^{1,5-7} la obtención de ciclopirroles de más de 8 unidades se ha presentado difícil. De hecho, hasta la fecha sólo se ha obtenido el ciclo[12]pirrol y únicamente ha sido caracterizado por HRMS.⁸ Por otra parte, sí se han obtenido diversas porfirinas expandidas a partir de bipirroles o tripirranos diversos, para formar macrociclos de 12 unidades de pirrol.^{9,10} Estos productos debido a que poseen una estructura cíclica tan grande, tienden a formar estructuras en forma de ocho en estado sólido.

Como ya se ha comentado, la obtención de oligopirroles siempre se ha presentado difícil por la inestabilidad de estos compuestos. Sessler y col. presentaron en 2005 una síntesis sistemática para la obtención de cuater-, penta- y sexipirroles dónde se partía en todos los casos de un bi- o terpirrol (Figura 4-1).¹¹

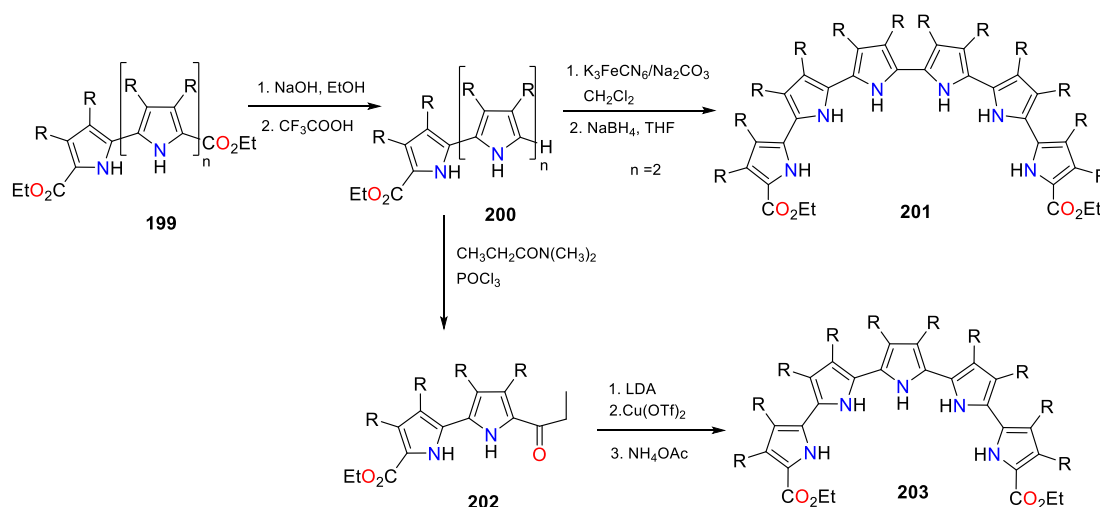


Figura 4-1: Síntesis de penta- y sexipirroles (Sessler y col.).¹¹

Como sucede con el cuaterpirrol, estos compuestos son poco estables, en consecuencia su química no ha sido muy desarrollada. Únicamente, se han caracterizado sus propiedades fisicoquímicas y se elucidó su estructura por rayos X. A efectos sintéticos, hay que señalar que estos oligopirroles presentan un éster en las posiciones α reactivas, por lo cual éste debería ser eliminado para poder desarrollar su química.

Así pues, se propone como objetivo la obtención de un sexipirrol estable que pueda ser utilizado en la síntesis de macrociclos. Para ello, se plantea la preparación de un sexipirrol que presente grupos estabilizantes en su estructura y anillos pirrólicos con sus posiciones α libres.

4.2. Síntesis del sexipirrol SP01

El análisis retrosintético del sexipirrol **204** revela que se pueden realizar diversas aproximaciones. Quizás la más simple es la desconexión propuesta por Sessler y col. por la cual se acoplan dos terpirroles (**205+205**).¹¹ Alternativamente, también se podrían unir dos pirroles a una molécula de cuaterpirrol (**21+176+21**). Por otra parte, si se observa la estructura desde el punto de vista del 2,2'-bipirrol, el sexipirrol está formado por tres bipirroles (**9+9+9**) (Figura 4-2).

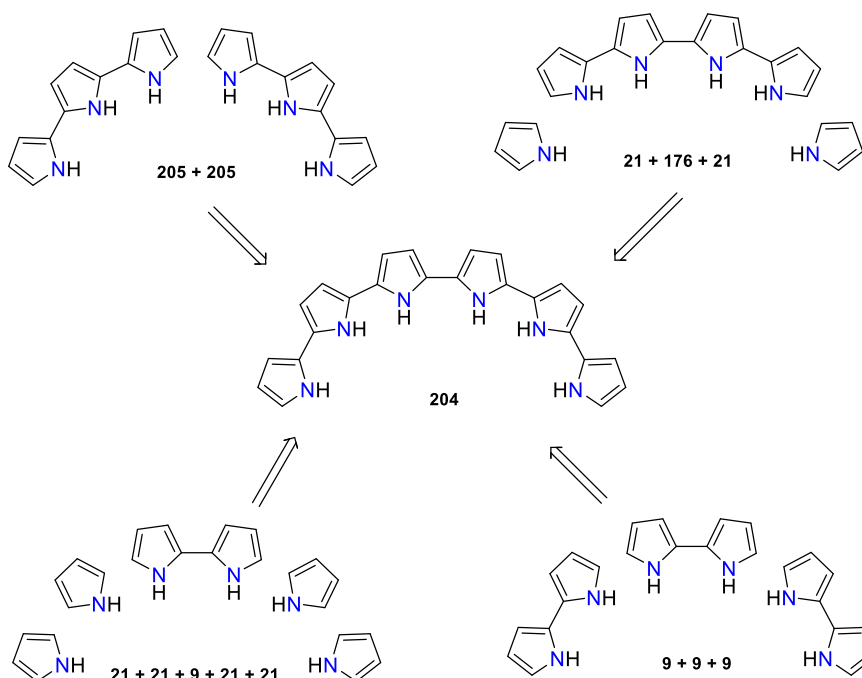


Figura 4-2: Análisis retrosintético del sexipirrol.

Dado que los cuaterpirroles **QP01-3** son compuestos estables, debido a la presencia de ésteres en la posición 3,3', se propone la utilización de éstos para obtener el sexipirrol. Así pues, en la síntesis del cuaterpirrol **QP01** (cf. Capítulo 3) se partió de un 2,2'-bipirrol dibromado para unirle dos pirroles mediante la reacción de Suzuki, de modo que podría plantearse añadir dos pirroles más sobre el cuaterpirrol (Figura 4-3). Se tendría de este modo, una síntesis recurrente para obtener oligopirroles a partir del 2,2'-bipirrol.

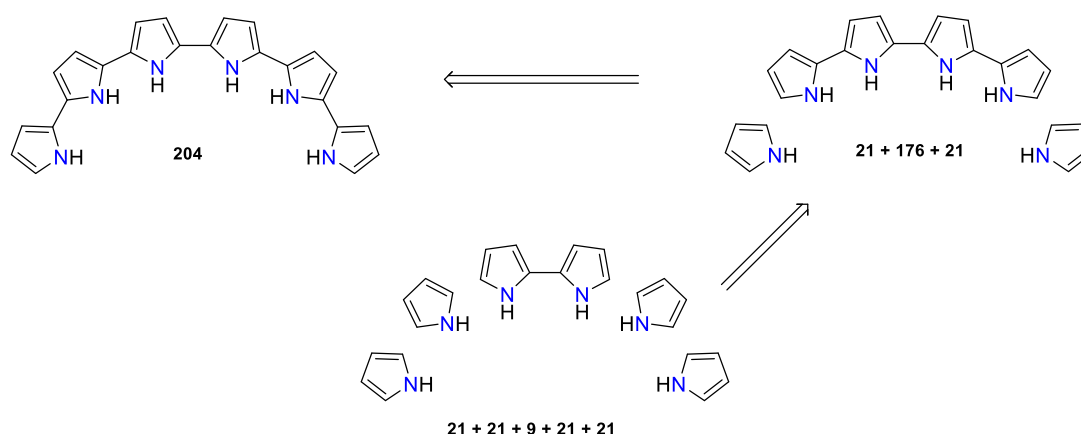


Figura 4-3: Análisis retrosintético del sexipirrol.

Así por tanto, primero se abordaría la preparación del cuaterpirrol para posteriormente añadir dos pirroles más mediante una reacción de acoplamiento, como por ejemplo la reacción de Suzuki. Desde el punto de vista sintético, esta estrategia implica la obtención de un cuaterpirrol dibromado. En consecuencia, se procedió a determinar si la formación de un cuaterpirrol dibromado sería viable, pues es sabido que los derivados pirrólicos halogenados tienden a ser poco estables.¹²

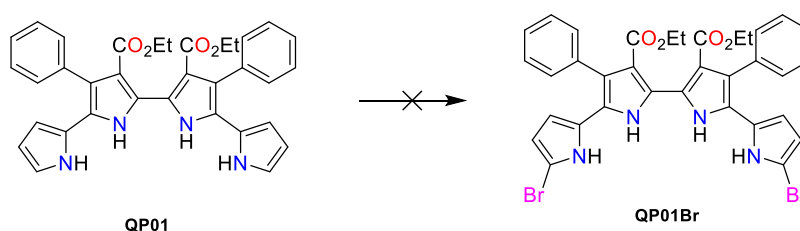


Figura 4-4: Tratamiento del cuaterpirrol **QP01** con NBS a 0 °C.

Como prueba de concepto, se utiliza el cuaterpirrol **QP01** previamente sintetizado en el capítulo 3. Al realizar la reacción de bromación de **QP01** con NBS a 0 °C en THF, se observa la formación de un producto verde oscuro que finalmente pasa a negro. Este cambio de color indica claramente que el producto descompone en el medio de reacción (Figura 4-4). Se concluye que

el efecto de estabilidad que generan los ésteres en las posiciones 3,3' del 2,2'-bipirrol no consiguen dotar al cuaterpirrol **QP01** de suficiente estabilidad química para efectuar la bromación.

Con la finalidad de aumentar la estabilidad del cuaterpirrol **QP01** de partida, se propone la síntesis del cuaterpirrol **QPE01-2**, mediante la reacción de Stille de **BP01Br** y de un pirrol estannilado **206**. Este cuaterpirrol incorpora dos grupos éster en los pirroles extremos que deberían permitir la entrada de los átomos de bromo en las posiciones α libres. El pirrol estannilado **206** se obtiene fácilmente en un solo paso mediante la síntesis de Leusen y col.¹³ (Figura 4-5).

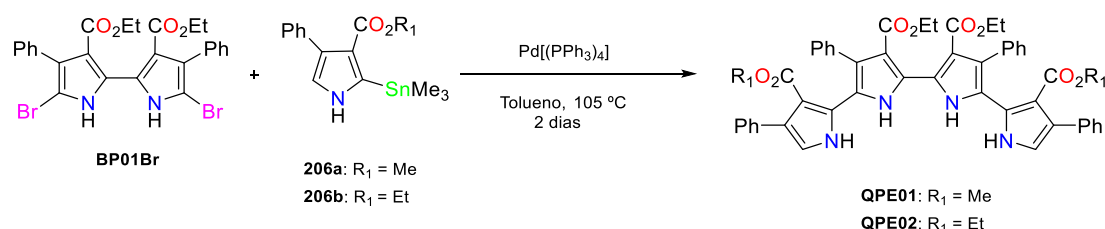


Figura 4-5: Síntesis de los cuaterpirroles **QPE01-2**.

Se ensaya entonces la formación del cuaterpirrol (**QPE01-2**) con cuatro grupos ésteres y cuatro grupos fenilos en condiciones de Stille en microondas, 3h a 140°C . Al finalizar la reacción, se realiza un espectro de ^1H -RMN del crudo y no se observa la formación de ningún producto. Además, se verifica que los reactivos de partida no han reaccionado. Por tanto, se decide degasificar la mezcla de reacción de nuevo y se vuelve a calentar la reacción a 105°C en una manta calefactora durante 2 días. Finalmente se obtienen los cuaterpirroles **QPE01-2**, con rendimientos del 45 y 32% respectivamente.

En el caso del producto **QPE02** es necesaria una columna cromatográfica de sílice para purificar el producto. En cambio, el producto **QPE01** precipita del medio de reacción, de modo que se elimina el tolueno y al realizar una digestión con acetato de etilo se obtiene el producto puro. A diferencia de los cuaterpirroles **QP01-3**, los cuaterpirroles **QPE01-2** presentan cuatro grupos aceptores, cuatro ésteres que les confieren una elevada estabilidad y permiten su almacenamiento a temperatura ambiente indefinidamente.

El rendimiento de la reacción de Stille es algo inferior a los obtenidos en las síntesis de derivados del 2,2'-bipirrol del capítulo 2, con un rendimiento medio del 80%. Es posible que el derivado

estannilado del pirrol sea poco estable y, además, se caracterice por una baja reactividad, lo cual justifica que los tiempos de reacción sean más largos y que la reacción tenga un rendimiento inferior.

Para continuar con la formación del sexipirrol se escoge el cuaterpirrol **QPE01** que posee ésteres metílicos, ya que se preparó con un rendimiento elevado y su aislamiento es simple. Según la estrategia diseñada, el siguiente paso es su bromación. Así, por tanto, se procede a tratar **QPE01** con NBS en disolución de THF. En éste caso el cuaterpirrol **QPE01** sí es estable en las condiciones de reacción y permite la obtención del producto **QPE01Br** con un rendimiento del 85% (Figura 4-6).

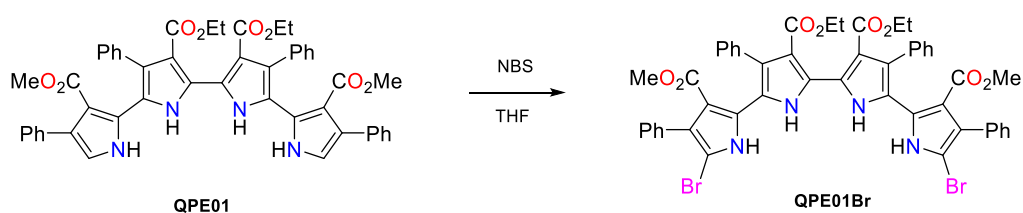


Figura 4-6: Formación del derivado dibromado del cuaterpirrol (**QPE01Br**).

Una vez obtenido el cuaterpirrol dibromado, se prosigue la ruta sintética para obtener el sexipirrol. Para ello se propone utilizar la misma reacción usada para la obtención de **QP01-3**, es decir, síntesis en microondas con el derivado borónico del pirrol (**177**) (Figura 4-7). Transcurrido el tiempo de calefacción, el crudo de reacción se purifica por cromatografía de columna de gel de sílice usando una mezcla de DCM-AcOEt como eluyente y se obtiene un sólido cristalino de color verde-amarillo lima con fluorescencia amarilla, el sexipirrol **SP01**. El sexipirrol se caracteriza por espectroscopia de ^1H -RMN (Figura 4-8), ^{13}C -RMN, IR, AEO, espectrofotometría de UV-Vis y fluorescencia.

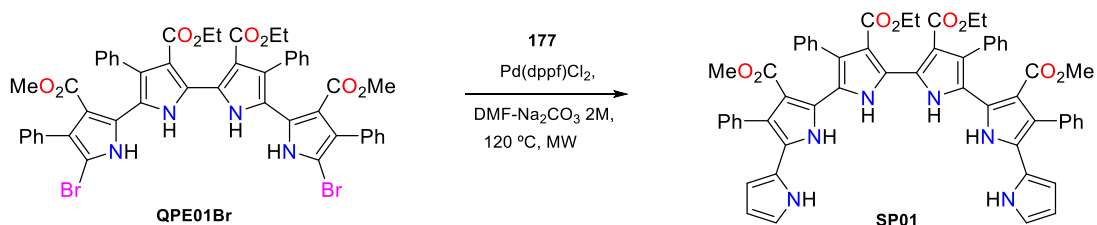


Figura 4-7: Síntesis del sexipirrol **SP01**.

El espectro de ^1H -RMN de **SP01** revela que los grupos NH aparecen a 13,08 ppm (2H), 8,21 ppm (2H) y una señal sobrepuesta en la misma zona de las señales de los grupos fenilos (8,2 – 7,3

ppm), con una integral de 22H (Figura 4-8). Respecto a las señales de los CH pirrólicos, estas aparecen entre 5 – 6,5 ppm en contraposición a las señales pirrólicas del cuaterpirrol **QP01** (Figura 3-8, cf. Capítulo 3) que aparecen por encima de 6 ppm, entre 6 – 6,5 ppm.

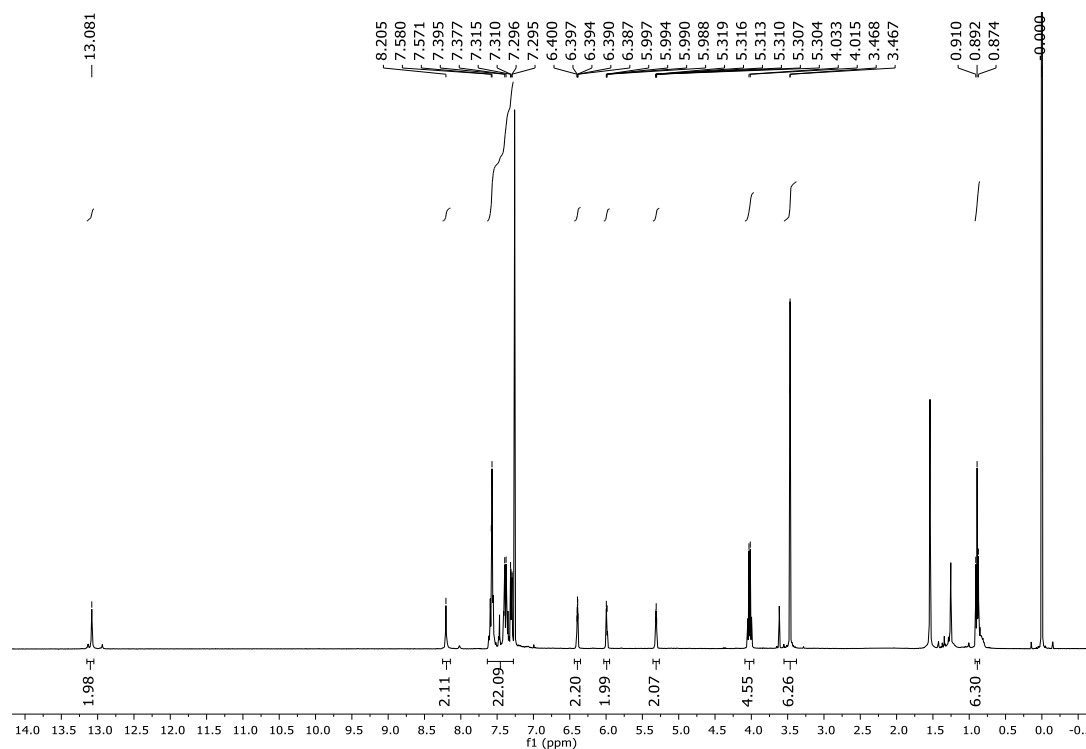


Figura 4-8: ^1H -RMN del sexipirrol **SP01** en CHCl_3 .

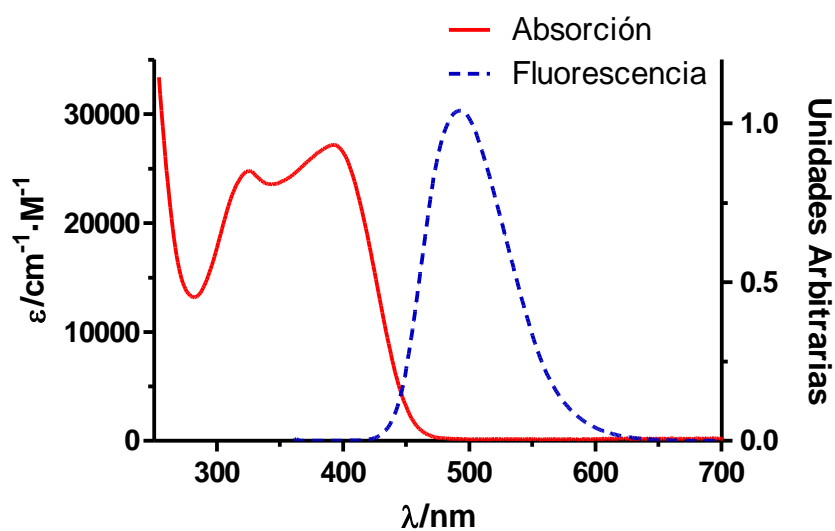


Figura 4-9: Espectro de absorción UV-Vis y fluorescencia del sexipirrol **SP01** en CHCl_3 .

En el espectro de absorción se puede observar que el producto presenta dos máximos a 326 nm ($2,5 \cdot 10^4$) y a 393 nm ($2,7 \cdot 10^4$) (Figura 4-9), mientras que el cuaterpirrol **QP01** muestra un máximo a 418 nm (Figura 3-9, cf. Capítulo 3) frente al máximo de **SP01** de 393 nm. Además, el sexipirrol muestra unos coeficientes de absorptividad molar de hasta $2,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ frente a los $2,0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ del **QP01**. El sexipirrol **SP01** tiene un rendimiento cuántico de fluorescencia de 0,30, ligeramente superior al del cuaterpirrol **QP01** ($\Phi_F = 0,28$).

El sexipirrol **SP01**, al igual que el cuaterpirrol **QP01** sin grupos ésteres en sus pirroles periféricos, presenta una baja estabilidad en disolución, pasando de color amarillo-verde lima a verde oscuro en cuestión de minutos si se expone a la luz. Por el contrario, si se deja la disolución a oscuras éste fenómeno se ve reducido a un nivel casi imperceptible.

4.3. Síntesis de un oligómero de seis unidades de pirrol y tiofeno (SPT01)

Por analogía al sexipirrol **SP01** obtenido en el apartado anterior y dado el interés en los macrociclos mixtos de pirrol y tiofeno, se propone la síntesis de un oligómero de pirrol y tiofeno de seis unidades. Para ello se propone una estrategia basada en el acoplamiento de Suzuki del ácido pirrol borónico **177** al derivado dibromado del **BP01.1** obtenido previamente (Figura 4-10).

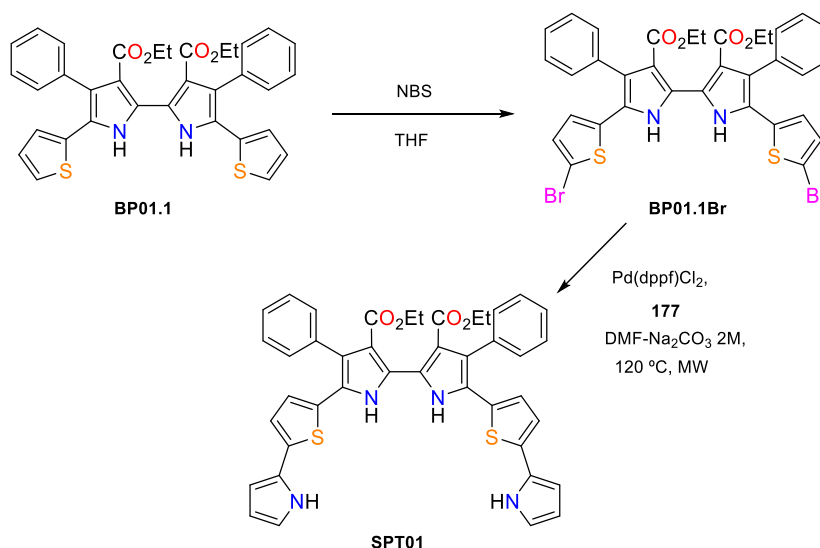


Figura 4-10: Síntesis de **SPT01** desde **BP01.1.1**.

El producto **BP01.1Br** se purifica mediante una digestión del crudo de reacción en acetato de etilo y se obtiene con rendimiento del 85%. La reacción de formación de **SPT01** se realiza bajo

las mismas condiciones que para **SP01** (Figura 4-10) y se obtiene **SPT01** con un rendimiento del 75%. **SPT01** se caracteriza por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, IR, AEO y espectrofotometría de UV-Vis y fluorescencia. A diferencia del sexipirrol **SP01**, el producto **SPT01** en disolución es muy inestable, pues al estar expuesto a la luz rápidamente cambia a un color negro y genera un precipitado. Sin embargo, al igual que con **SP01**, si se deja la disolución sin presencia de luz el producto es más estable y permite trabajar con él.

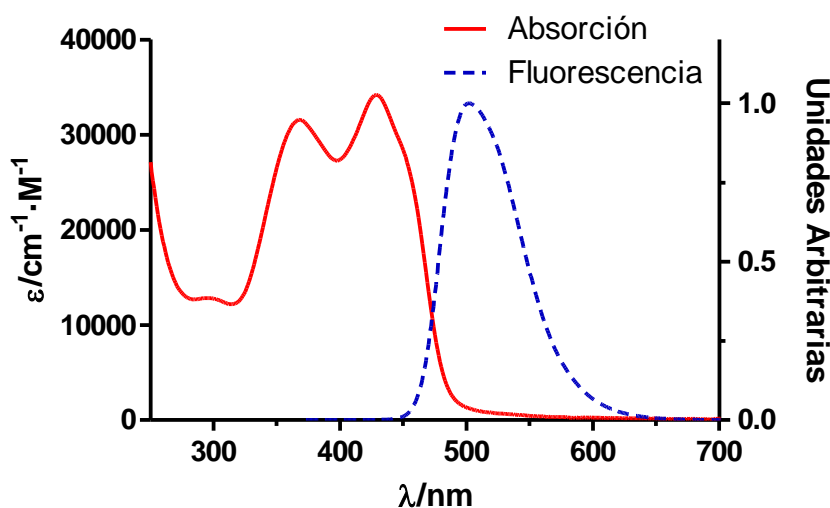


Figura 4-11: Espectro de UV-Vis y fluorescencia de **SPT01** en CHCl_3 .

El espectro de absorción UV-Vis del producto **SPT01** muestra dos máximos a 367 nm ($3,1 \cdot 10^4$) y a 429 nm ($3,4 \cdot 10^4$) (Figura 4-11). Este producto tiene un desplazamiento batocrómico de 30 nm respecto al sexipirrol **SP01** (Figura 4-9), fenómeno que ya se ha visto en derivados del pirrol que se les añade tiofeno a su estructura. El rendimiento cuántico de fluorescencia del producto **SPT01** es de $\Phi_F = 0,12$, claramente inferior al del sexipirrol **SP01** ($\Phi_F = 0,30$).

4.4. Síntesis de macrociclos derivados del sexipirrol

Una vez sintetizados los oligopirroles de seis miembros **SP01** y **SPT01**, se plantea entonces la síntesis de macrociclos. El uso de las reacciones de acoplamiento oxidante o de MacDonald realizadas en el capítulo 3 de la presente tesis habría de resultar, en principio, del mismo modo para el sexipirrol **SP01** que para el cuaterpirrol **QP01**. Por tanto, se propone la síntesis de los siguientes macrociclos (Figura 4-12).

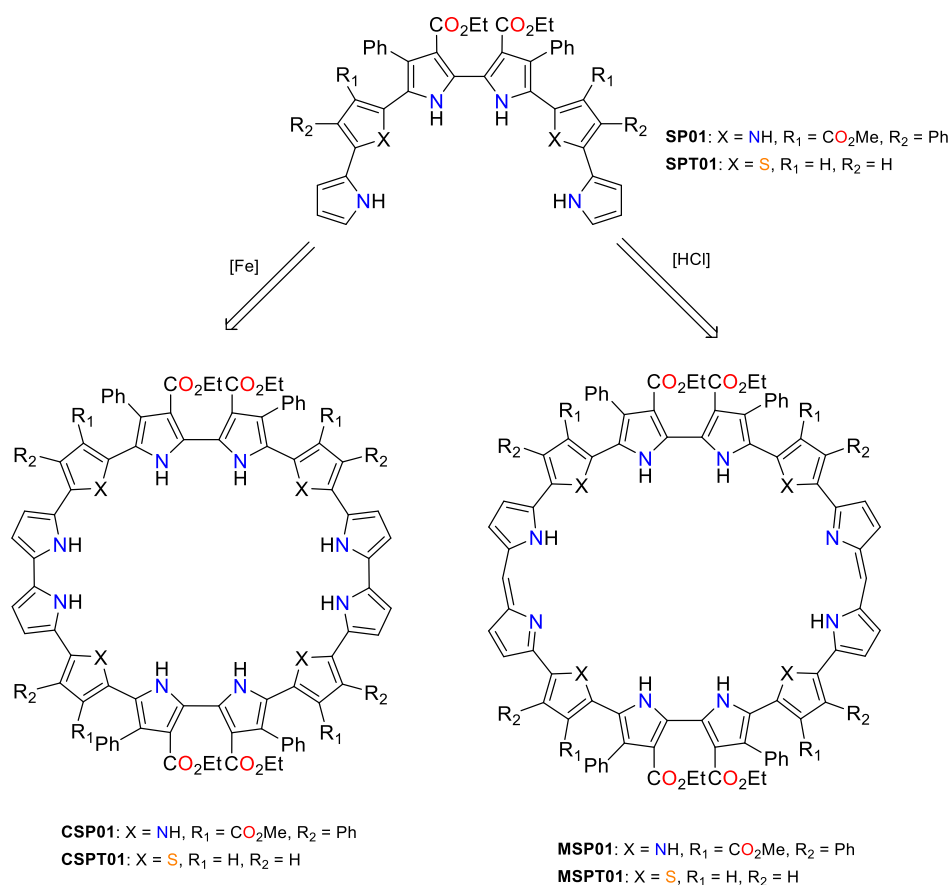


Figura 4-12: Síntesis propuestas para los macrociclos derivados del sexipirrol **SP01** y **SPT01**.

La obtención de una dodecafirina (**MSP01** y **MSPT01**) y de un ciclo[12]pirrol (**CSP01** y **CSPT01**) mediante la condensación de MacDonald y un acoplamiento oxidante habría de ser una apuesta factible para obtener nuevos macrociclos con el sexipirrol.

Con el fin de obtener **MSP01** y **MSPT01** es preciso sintetizar los dialdehídos **SP01CHO** y **SPT01CHO**. En principio, estos productos se pueden preparar mediante la formulación de Vilsmeier-Haack, ya usada en el capítulo 3 para la formulación de cuaterpirroles (Figura 4-13).¹⁴

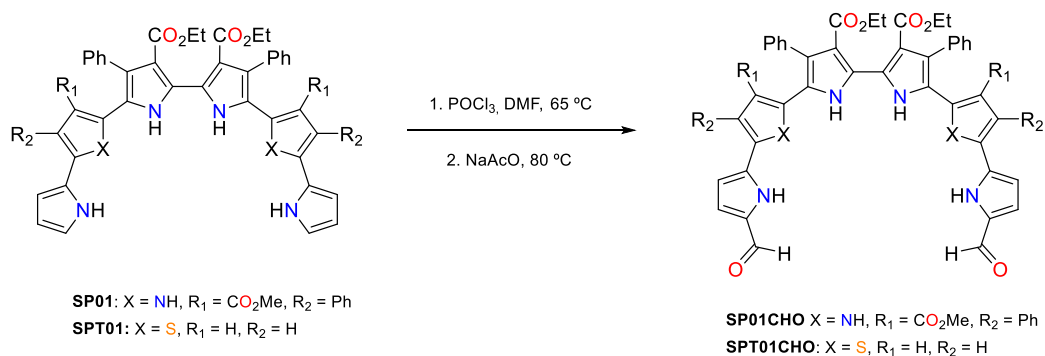


Figura 4-13: Síntesis de derivados diformilados de **SP01CHO** y **SPT01CHO**.

Así pues, la obtención del derivado diformilado **SP01CHO** se consigue con un rendimiento del 74% después de una columna cromatográfica de sílice con DCM-AcOEt. El producto **SP01CHO** es totalmente soluble en disolventes orgánicos y es más estable que su predecesor.

En cambio, la formilación de **SPT01** resulta en un producto altamente insoluble que no permite la caracterización. Por tanto, se desiste en realizar el acoplamiento de MacDonald con **SPT01**, pues ni en condiciones de alta dilución se consigue disolver el producto.

4.4.1. Síntesis de la [40]decafirina(1.0.0.0.1.0.0.0.0.0) **MQSP01**

En primer lugar se realiza una prueba para la síntesis de la decafirina **MQSP01**. Para la obtención de la decafirina **MQSP01** se hace reaccionar el derivado diformilado **SP01CHO** con el cuaterpirrol **QP01** en condiciones de MacDonald (HCl-EtOH, CHCl₃). Además del interés sintético de la formación de la decafirina **MQSP01**, esta reacción permite evaluar la habilidad de **SP01** para formar macrociclos de gran tamaño (Figura 4-14).

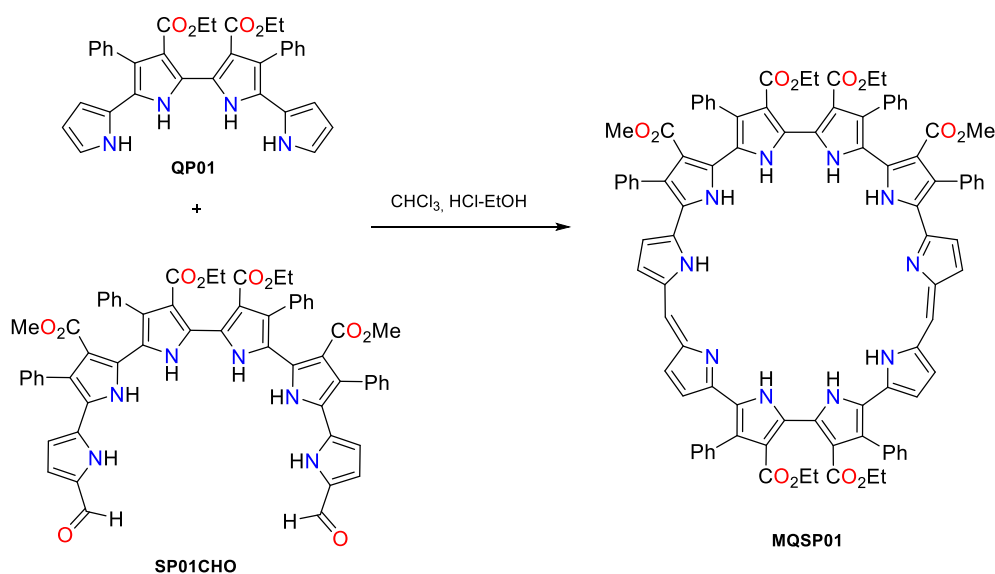


Figura 4-14: Síntesis de la decafirina **MQSP01**.

El crudo de reacción se purifica por cromatografía de columna de gel de sílice usando mezclas DCM-MeOH como eluyente. La primera fracción que se obtiene es la decafirina **MQSP01** de un color rojo pardo, con un rendimiento del 23%. El compuesto **MQSP01** se caracteriza por ¹H-RMN (Figura 4-15), ¹³C-RMN, IR, HRMS y espectrofotometría de absorción UV-Vis.

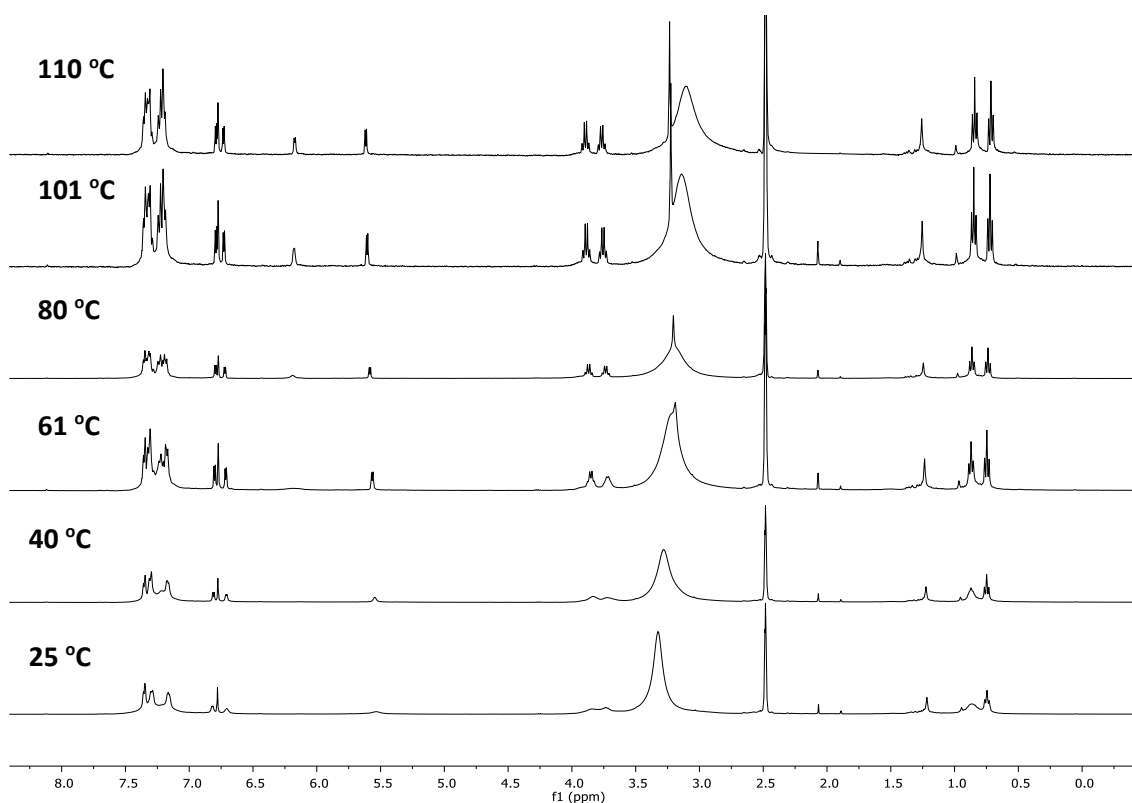


Figura 4-15: Evolución del ^1H -RMN de la decafirina **MQSP01** a temperatura variable entre 0 – 9 ppm, en d_6 -DMSO.

Cuando se registra el espectro de ^1H -RMN del producto disuelto en CDCl_3 aparecen diversas señales duplicadas y de diferentes intensidades, seguramente, debido a la presencia de rotámeros. También en d_6 -DMSO se presenta muy agregado. Por ello se decide aumentar la temperatura para determinar si se observa algún cambio en las señales debido a la rotación de la molécula, el resultado se puede apreciar en la Figura 4-15. Al aumentar la temperatura progresivamente se observa la aparición de una señal a 6,17 ppm (2H) perteneciente a uno de los CH pirrólicos, esta señal no se apreciaba anteriormente en el espectro. Un experimento COSY a 100 °C verifica que esta señal está acoplada con la de 6,73 ppm (2H). A su vez, el aumento de temperatura genera una mejora en la definición de señales correspondientes a los grupos etoxilo (3,89 – 3,77 ppm (8H) y 0,84 – 0,72 ppm (12H)) y permite separar la señal del grupo metoxilo a 3,23 ppm (12H) de la señal del agua (Figura 4-16). Respecto a las señales de los grupos NH, se pueden observar dos señales a campo bajo (13,00 y 12,65 ppm) con una integral total de 3H cuando se esperaría de 8H. Por el contrario, las señales de los grupos fenilos (7,41 – 7,14 ppm) habrían de ser 30H y son 35H, posiblemente se tengan varias señales de los grupos NH superpuestas debajo de las de los grupos fenilos.

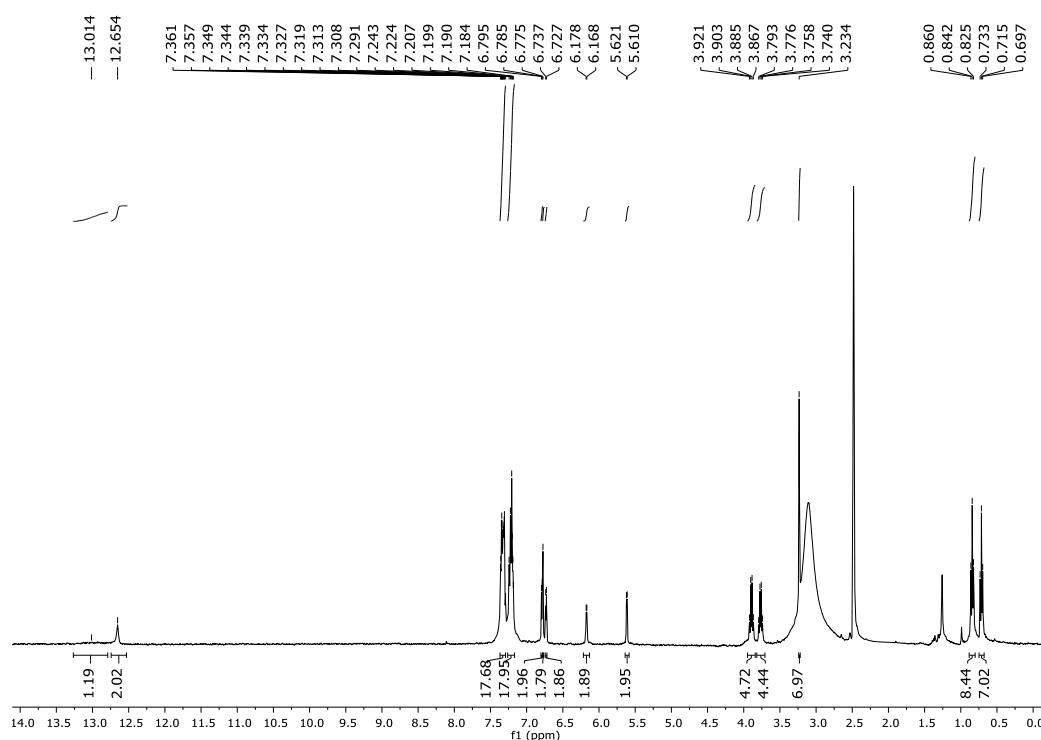


Figura 4-16: ^1H -RMN de la decafirina **MQSP01** a 110 °C en d_6 -DMSO.

El espectro de UV-Vis de la decafirina **MQSP01** muestra tres máximos de absorción a 321 nm ($5,1 \cdot 10^4$), 437 nm ($5,4 \cdot 10^4$) y 550 nm ($4,7 \cdot 10^4$) (Figura 4-17). El macrociclo presenta 40 electrones π , se correspondería con un producto antiaromático ($4n$, $n = 10$). En cualquier caso, su elevado tamaño y el hecho de que se haya tenido que calentar para obtener ^1H -RMN definido, es compatible con una estructura no plana.

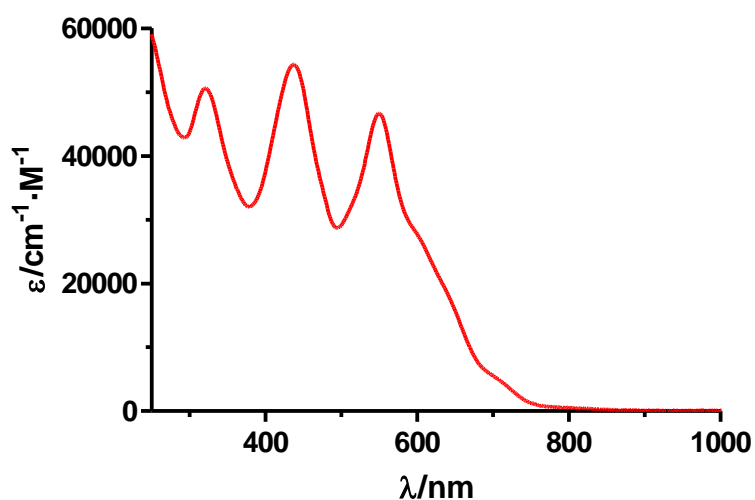


Figura 4-17: Espectro de absorción UV-Vis de la decafirina **MQSP01** en CHCl_3 .

El tratamiento de una disolución de **MQSP01** en cloroformo con HCl diluido rinde una especie de color azul intenso, posiblemente debido a la formación de un complejo con 2Cl^- . En cambio,

el tratamiento con H_2SO_4 genera una disolución azul turquesa (Figura 4-18, b). Cuando se realiza el espectro de absorción para **MQSP01** con HCl y H_2SO_4 , se observa un desplazamiento batocrómico de las bandas así como un aumento de la absorción, posiblemente debido a la formación de los complejos con el HCl y el H_2SO_4 (Figura 4-18, a), este comportamiento ya se ha observado en otras porfirinas expandidas del capítulo 3.

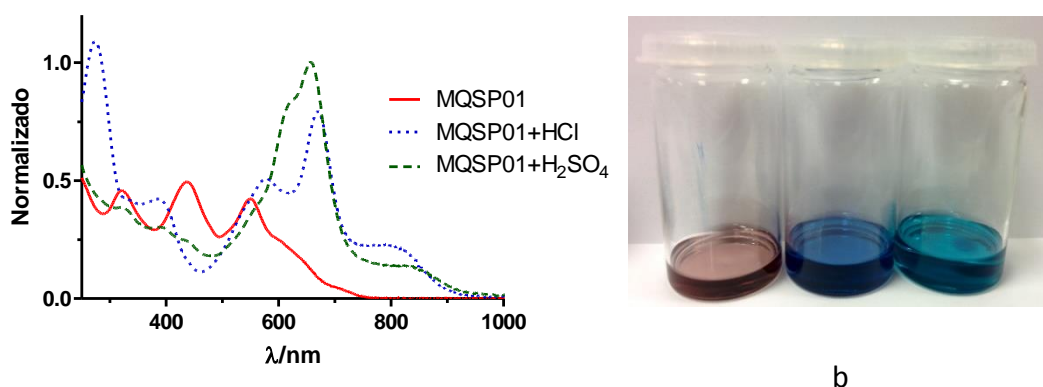


Figura 4-18: a) Espectro de absorción normalizado para **MQSP01**, con HCl y con H_2SO_4 en CHCl_3 . b) **MQSP01** en CHCl_3 (izquierda), en CHCl_3 con HCl (centro) y en CHCl_3 con H_2SO_4 (derecha).

4.4.2. Síntesis de la [48]dodecafirina(1.0.0.0.0.1.0.0.0.0.0) **MSP01**

A continuación, se decide realizar el acoplamiento de MacDonal entre el sexipirrol **SP01** y el sexipirrol diformilado **SP01CHO** para obtener la dodecafirina **MSP01**, la primera porfirina expandida de 12 unidades de pirrol que contiene dos unidades de sexipirrol (Figura 4-19).

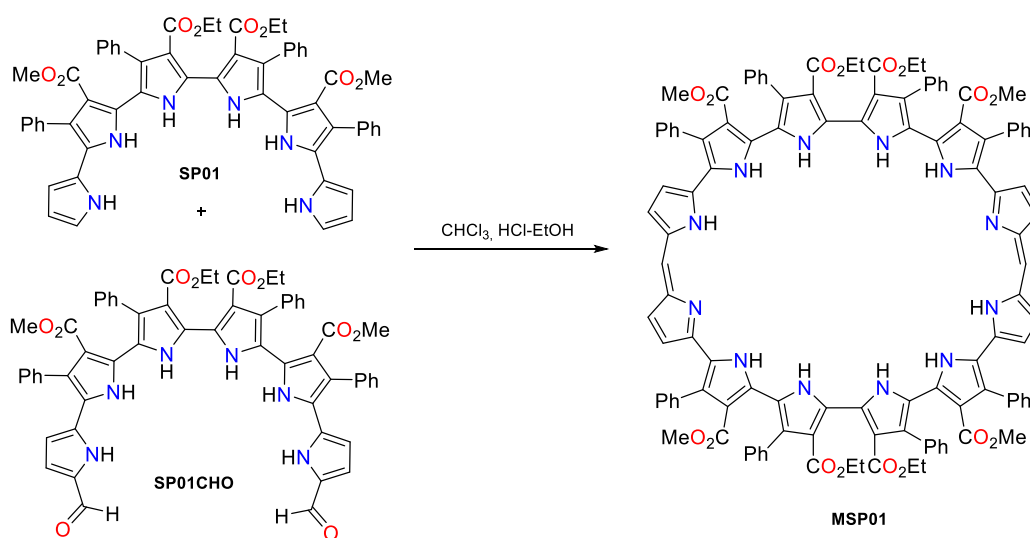


Figura 4-19: Síntesis de la dodecafirina **MSP01**.

El aislamiento del producto se realiza primero por cromatografía de columna de gel de sílice para eliminar una impureza con un valor de R_f muy parecido al de la dodecafirina **MSP01** y, posteriormente, un filtrado en alúmina básica termina por rendir el producto puro como un sólido negro pulverulento. La dodecafirina **MSP01** se obtiene con un rendimiento del 18%.

La caracterización de este producto se realiza por ^1H -RMN (Figura 4-20), ^{13}C -RMN, IR, HRMS y espectrofotometría de absorción UV-Vis. Al igual que con la decafirina, el espectro de ^1H -RMN de la dodecafirina se ha realizado a una temperatura variable pues a 25 °C el espectro es poco definido (Figura 4-20). El aumento de temperatura también propicia una mejora en lo que respecta a la resolución de las señales (Figura 4-21). No obstante, a una temperatura más elevada de 80 °C la señal del metino a 6,73 ppm (2H) y un CH pirrólico a 6,72 ppm (4H) aparecen totalmente sobrepuestas. El espectro de ^1H -RMN de la dodecafirina es mucho más simple que el de la decafirina, debido a la simetría de ésta, ya que únicamente se observa un cuadruplete a 3,90 ppm (8H) y un triplete a 0,81 ppm (12H) para los grupos etoxilo, un singulete para los grupos metoxilo a 3,30 ppm (12H), el multiplete de los grupos fenilos a 7,23-7,12 ppm (40H) y dos dobletes para los protones CH pirrólicos a 6,73 y 5,82 ppm (2H y 2H). Las señales de los grupos NH en éste caso aparecen a 12,4 y 11,1 ppm, con integral 5H cada una.

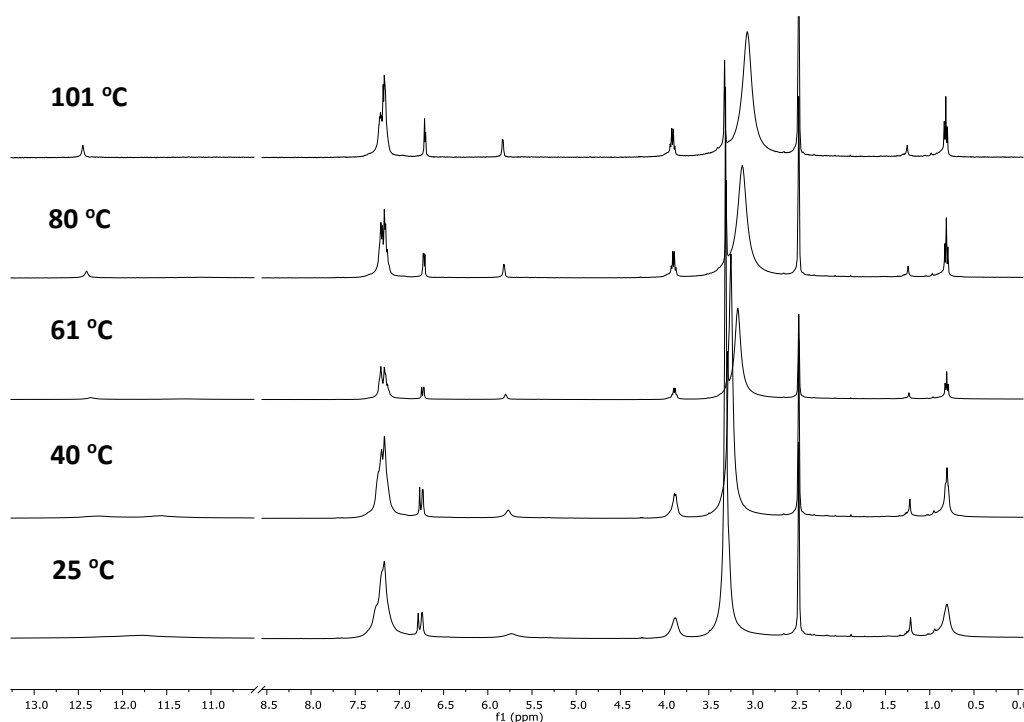


Figura 4-20: Evolución del ^1H -RMN de la dodecafirina **MSP01** a temperatura variable entre 0 – 13 ppm, en d_6 -DMSO.

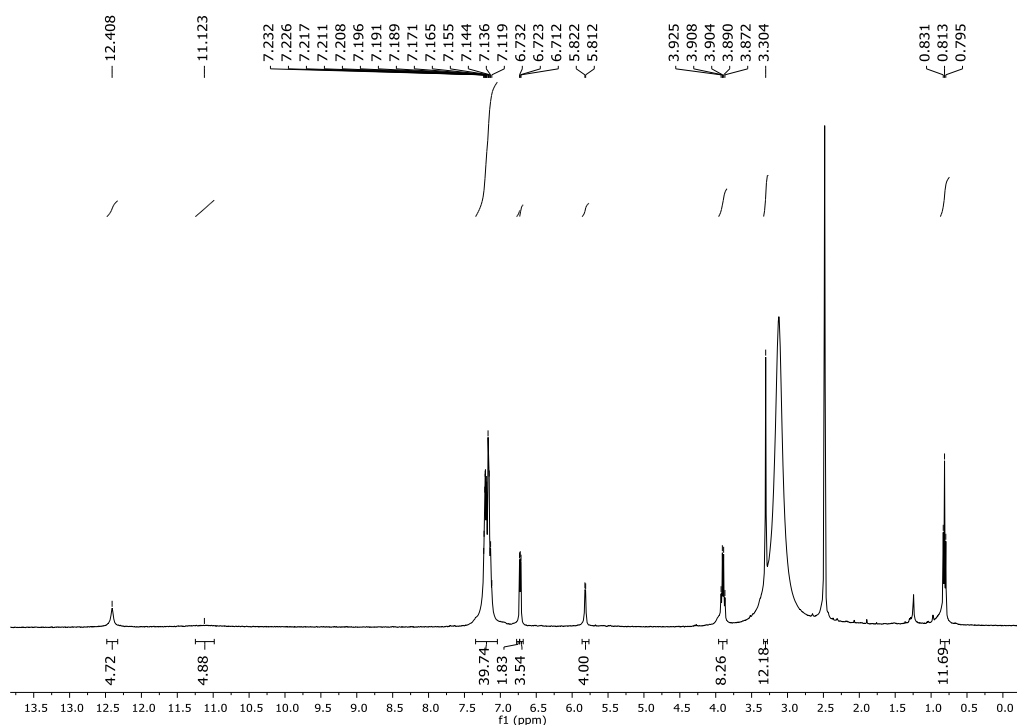


Figura 4-21: ^1H -RMN de la dodecafirina **MSP01** a 80 °C, en d_6 -DMSO.

El compuesto **MSP01** presenta un espectro de UV-Vis con cuatro máximos de absorción a 350 nm ($6,4 \cdot 10^4$), 429 nm ($5,3 \cdot 10^4$), 502 nm ($3,3 \cdot 10^4$) y 599 nm ($4,1 \cdot 10^4$) con un hombro a 625 nm ($3,9 \cdot 10^4$), aunque el producto presenta absorción hasta 800 nm (Figura 4-22). Se trata de un compuesto que absorbe luz en todo el espectro visible, de 300 a 800 nm.

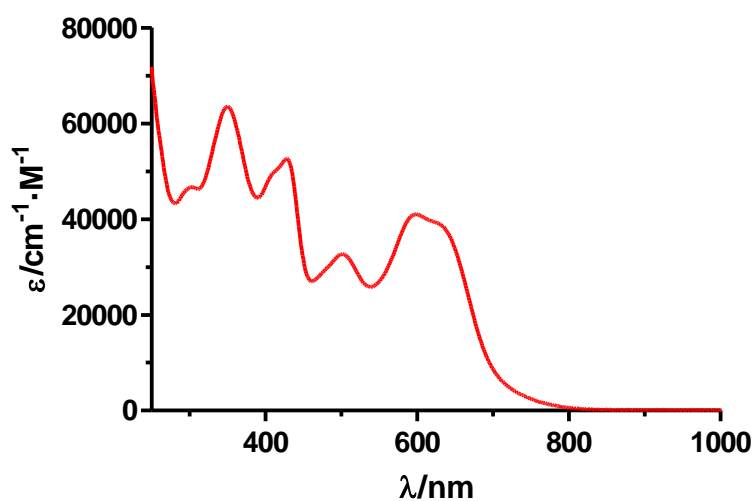


Figura 4-22: Espectro de UV-Vis de la dodecafirina **MSP01** en CHCl_3 .

De nuevo, se ha estudiado el comportamiento ácido-base mediante absorción UV-Vis del macrociclo **MSP01** en medio ácido. Así, el tratamiento de una disolución en cloroformo de **MSP01** con HCl produce un cambio de color de verde a azul (Figura 4-23, b), mientras que al añadir H_2SO_4 se observa un cambio a un color azul turquesa. Cabe destacar que la diferencia de color no es tan marcada como la observada en el compuesto **MQSP01**, ya que se pasa de verde a azul y no de rojo a azul. El espectro de UV-Vis de la dodecafirina con HCl y con H_2SO_4 presenta un desplazamiento batocrómico de las bandas así como un aumento de la absorción, más pronunciado con H_2SO_4 que con HCl (Figura 4-23, a). Tanto la decafirina **MQSP01** como la dodecafirina **MSP01** presentan aplicaciones potenciales en el campo de los sensores de aniones, pues las pruebas preliminares han mostrado que en función del ácido que se añade a la disolución del producto se obtiene una respuesta diferente.

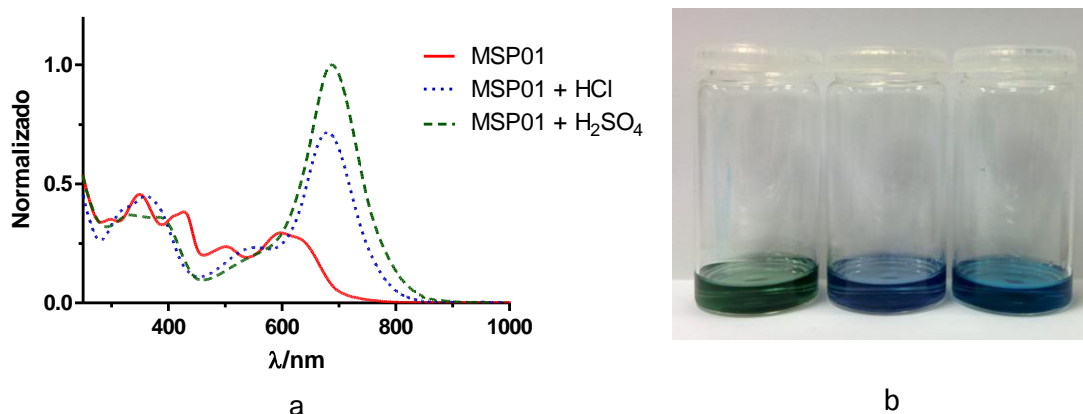


Figura 4-23 a) Espectro de absorción normalizado para **MSP01**, con HCl y con H_2SO_4 en CHCl_3 . **b)** **MSP01** en CHCl_3 (izquierda), en CHCl_3 con HCl (centro) y en CHCl_3 con H_2SO_4 (derecha).

Un fenómeno que se ha observado en el macrociclo **MSP01** es el cambio de color en función del disolvente, es decir, es un producto que presenta solvatocromicidad. La dodecafirina **MSP01** es de color verde en DCM, CHCl_3 , ciclohexano y éter etílico, mientras que es de color violeta en DMSO, metanol, THF y acetona (Figura 4-24, b). Este comportamiento es característico de un solvatocromismo negativo, por el cual al incrementar la polaridad del disolvente se tiene un desplazamiento hipsocrómico en el espectro visible (Figura 4-24, a).

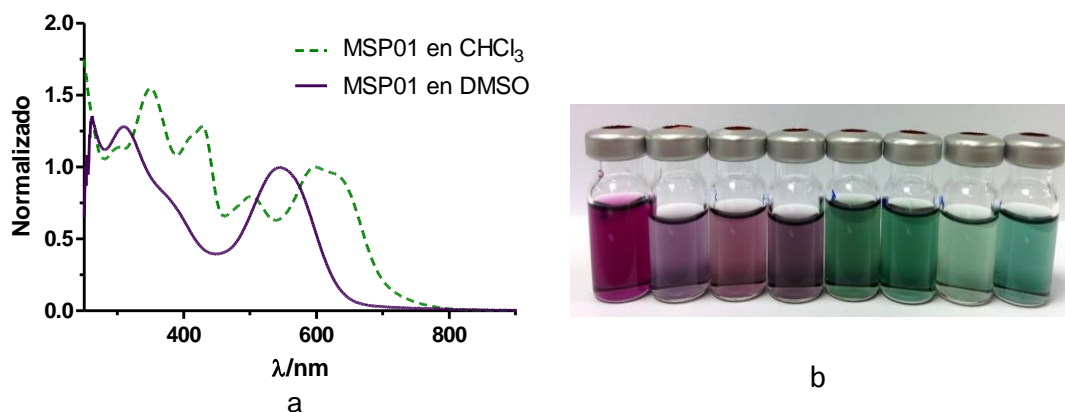


Figura 4-24: a) Espectro de UV-Vis normalizado de **MSP01** en DMSO y CHCl_3 . b) **MSP01** en DMSO, metanol, acetona, THF, DCM, cloroformo, éter etílico y ciclohexano (izquierda a derecha).

4.4.3. Comparación octafirina **C01**, decafirina **MQSP01** y dodecafirina **MSP01**

La comparación del espectro de absorción de la octafirina **M01**, la decafirina **MQSP01** y de la dodecafirina **MSP01** muestra que se produce un ligero aumento del coeficiente de absorción molar de **M01** a **MQSP01**, pero no observable de **MQSP01** a **MSP01**. También se aprecia un desplazamiento batocrómico de la banda entre 500 - 600 nm de la octafirina (**M01**, 559 nm) y para la decafirina (**MQSP01**, 550 nm), si se compara con la dodecafirina **MSP01** que posee un máximo a 599 nm, con un hombro a 625 nm (Figura 4-25).

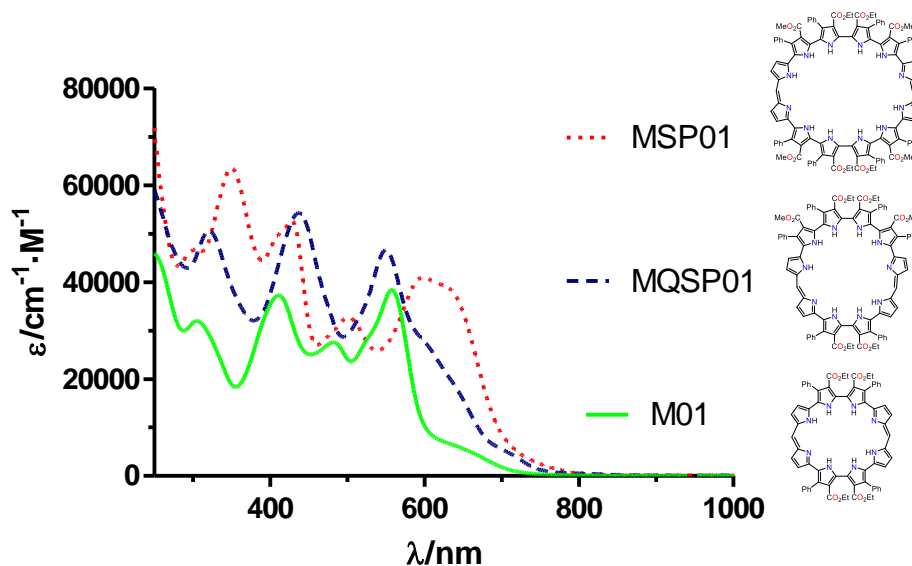


Figura 4-25: Comparación espectro de absorción **M01**, **MQSP01** y **MSP01**.

Aunque los tres productos presentan absorción hasta prácticamente los 800 nm, sólo la dodecafirina **MSP01** presenta una banda entre 600 - 700 nm con un coeficiente de absorción de hasta $40.000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$. Este efecto se atribuye al aumento de la conjugación del anillo ($4n$, $n = 8$ para **M01**, $n = 10$ para **MQSP01** y $n = 12$ para **MSP01**), ya que se pasa de tener 8 pirroles (**M01**) a 10 (**MQSP01**) y 12 (**MSP01**) respectivamente (Figura 4-26), lo que debe causar un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción así como un ligero aumento de los coeficientes de absorción.

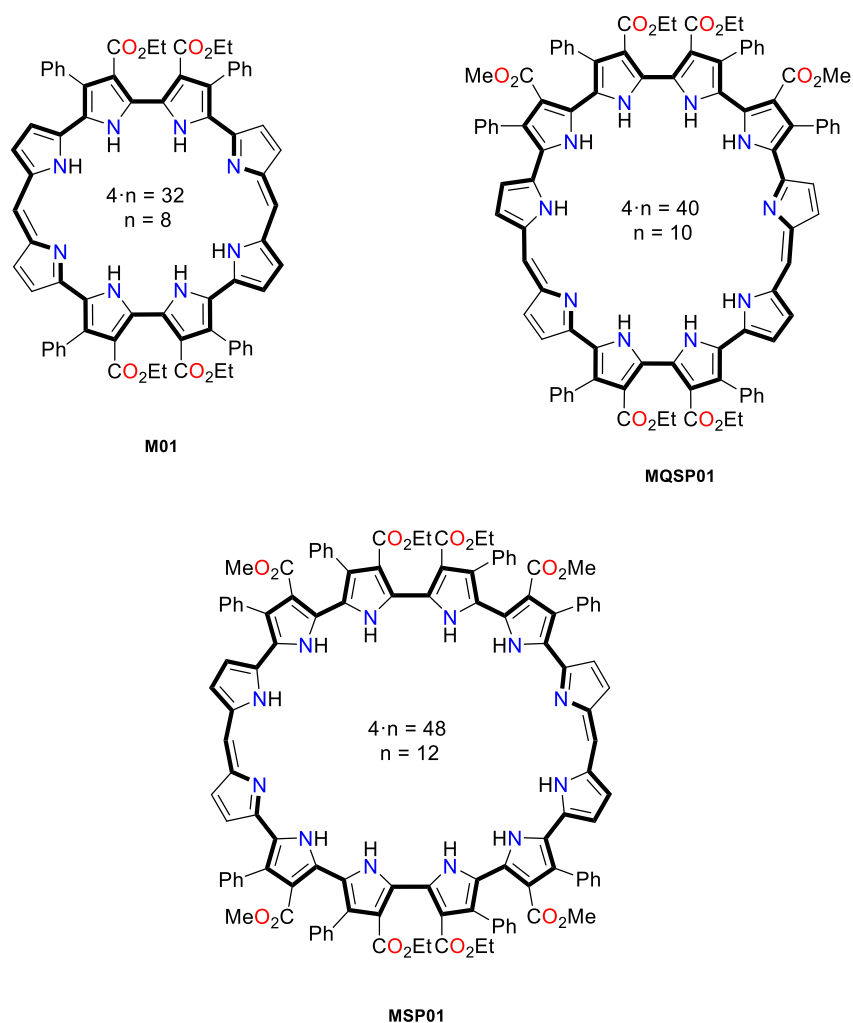


Figura 4-26: Conjugación de **M01**, **MQSP01** y **MSP01**.

4.4.4. Síntesis de ciclo[12]pirrol

La obtención de las porfirinas expandidas de 10 y 12 unidades de pirrol con el sexipirrol **SP01** como producto de partida plantea el siguiente reto sintético, la obtención de ciclo[12]pirroles. El ciclo[8]pirrol es un producto aromático que presenta una gran afinidad por el anión sulfato,⁷ la obtención de un ciclopírrrol con 12 pírrroles generaría una cavidad para la unión de aniones mucho mayores que los aniones sulfato o cloruro.

Para llevar a cabo la reacción se realizan las condiciones aplicadas en los ciclo[8]pirroles, acoplamiento oxidante mediante adición lenta del sexipirrol (**SP01** o **SPT01**) sobre un sistema bifásico de FeCl_3 en $\text{DCM-H}_2\text{SO}_4$ 1 M (Figura 4-27).

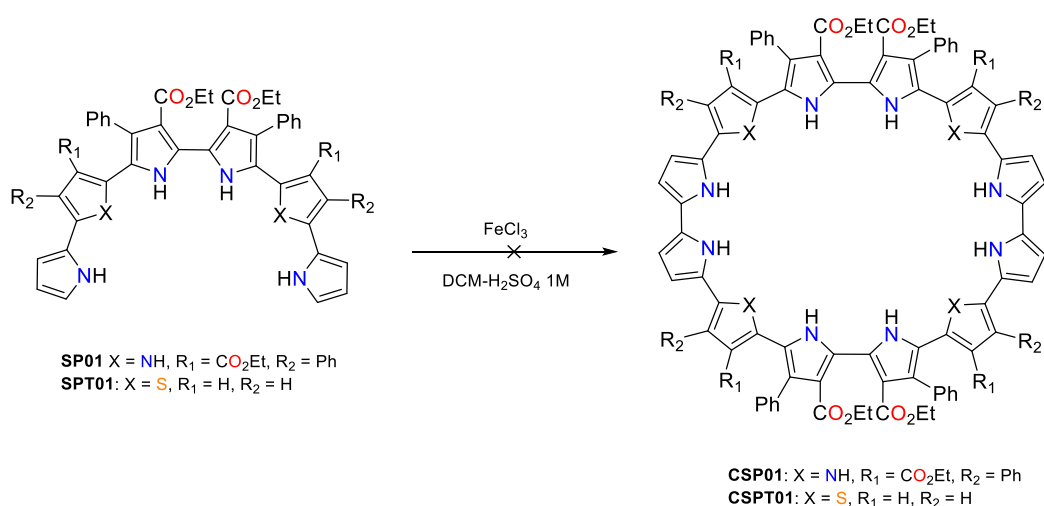


Figura 4-27: Síntesis propuesta para la formación de un ciclo[12].

En ambos casos no se obtiene el macrociclo correspondiente. En lugar del macrociclo se obtiene lo que parece ser por ^1H -RMN un polímero. Una posible explicación a este resultado es que en el caso de la síntesis de ciclo[8]pirroles se utiliza el ácido sulfúrico como catalizador y plantilla de la reacción, del mismo modo que el ácido clorhídrico hace lo mismo con las octafirinas.¹⁵ En éste caso es posible que el anión sulfato no sea capaz de actuar como plantilla debido probablemente a la gran cavidad que tiene que cubrir por la unión de dos sexipirroles.

4.5. Trabajos futuros

La obtención de un sexipirrol estable que pueda reaccionar para formar macrociclos ha sido un objetivo que muchos grupos de investigación han intentado a lo largo de estos últimos 20 años. La metodología usada para tal fin se ha basado en añadir unidades de pirrol estabilizadas con ésteres a la cadena oligopirrólica. Habría que determinar hasta cuantos pirroles con ésteres se podría llegar con esta metodología, siendo el siguiente objetivo el octapirrol (Figura 4-28).

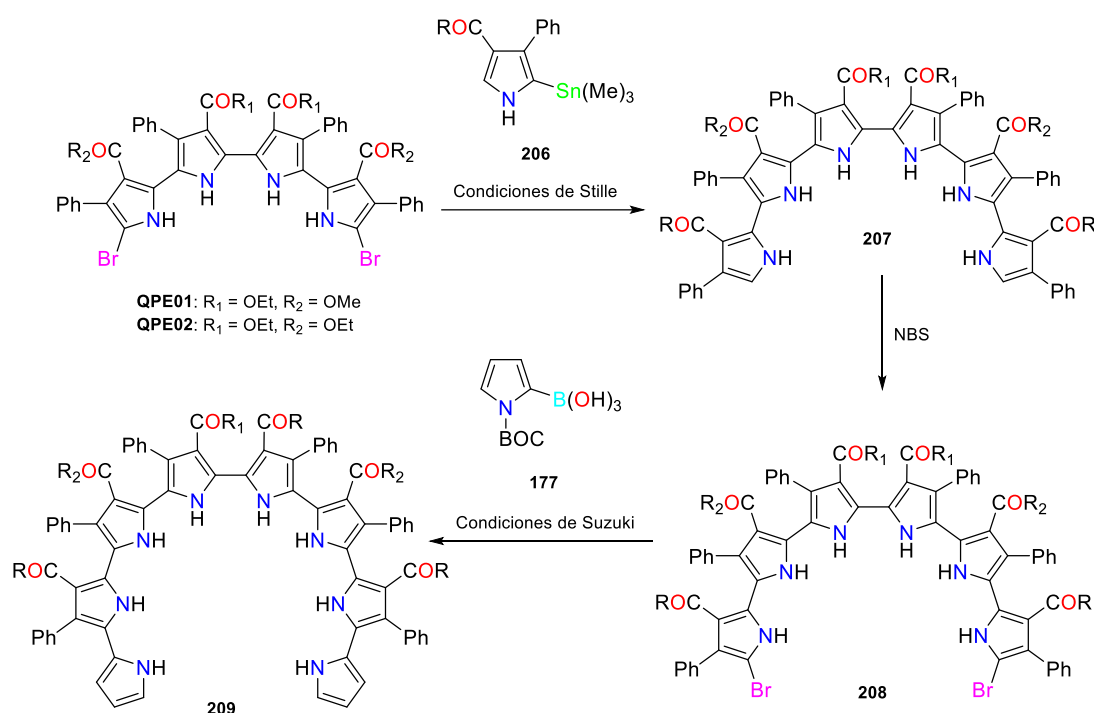


Figura 4-28: Propuesta de síntesis del octapirrol.

La obtención de un sexipirrol estable ha permitido la síntesis de dos nuevas porfirinas expandidas de 10 y 12 unidades de pirrol. El acoplamiento de MacDonald se ha presentado como un buen método para la obtención de porfirinas expandidas a partir del sexipirrol, de modo que se podrían probar diferentes grupos más para obtener nuevos porfirinoides de 9 o más heterociclos (Figura 4-29).

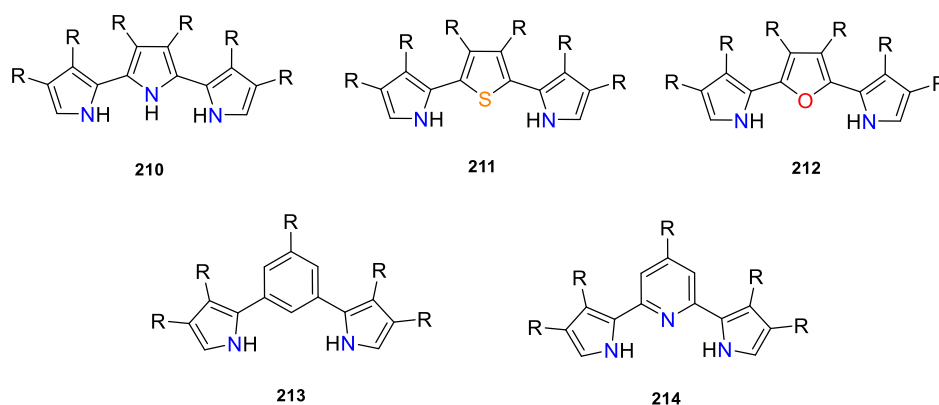


Figura 4-29: Productos propuestos para la obtención de nuevas porfirinas expandidas con el sexipirrol.

Por otra parte, habría de realizarse una investigación bibliográfica para determinar qué tipo de ácido podría emplearse para poder utilizarlo como plantilla para la síntesis del ciclo[12]pirrol.

También, podría plantearse la opción de mejorar la solubilidad de **SPT01** de modo que se pudiese obtener el producto diformilado y éste se pudiese utilizar para sintetizar porfirinas mixtas con el sexipirrol **SP01**. Este aumento de solubilidad podría añadirse mediante una cadena alquílica en las posiciones β del tiofeno (Figura 4-30).

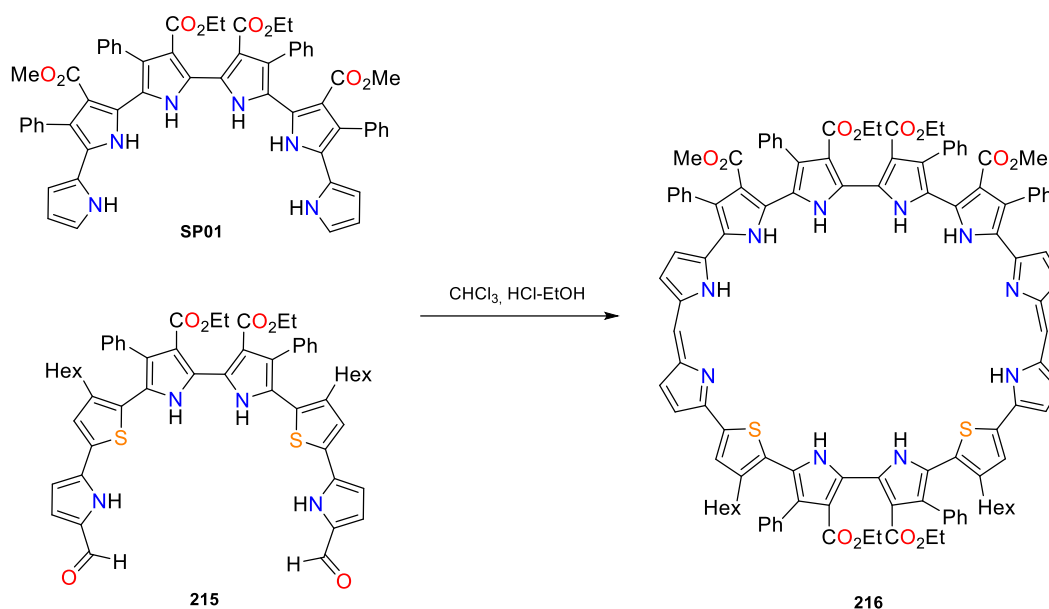


Figura 4-30: Propuesta de dodecafirina mixta.

4.6. Bibliografía

- (1) Köhler, T.; Seidel, D.; Lynch, V.; Arp, F. O.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6872–6873.
- (2) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Vivian, A. E.; Lynch, V.; Scott, B. L.; Webster Keogh, D. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 591–594.
- (3) Stockert, J. C.; Cañete, M.; Juarranz, A.; Villanueva, A.; Horobin, R. W.; Borrell, J. I.; Teixidó, J.; Nonell, S. *Curr. Med. Chem.* **2007**, *14*, 997–1026.
- (4) Král, V.; Davis, J.; Andrievsky, A.; Kralová, J.; Synytsya, A.; Poucková, P.; Sessler, J. L. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1073–1078.
- (5) Zhang, F.; Götz, G.; Winkler, H. D. F.; Schalley, C. a; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 6632–6635.
- (6) Zhang, F.; Götz, G.; Mena-Osteritz, E.; Weil, M.; Sarkar, B.; Kaim, W.; Bäuerle, P. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 781.
- (7) Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422–1425.
- (8) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Bolze, F. R.; Koehler, T. Method for the preparation of cyclo[n]pyrroles via an oxidative coupling procedure. U.S. Patent No. 6,984,734, 2006.
- (9) Shimizu, S.; Cho, W. S.; Sessler, J. L.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2668–2678.
- (10) Setsune, J.; Katakami, Y.; Iizuna, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8957–8958.
- (11) Sessler, J. L.; Aguilar, A.; Sanchez-Garcia, D.; Seidel, D.; Köhler, T.; Arp, F.; Lynch, V. M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1887–1890.
- (12) Dogutan, D. K.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6728–6742.
- (13) Dijkstra, H. P.; Ten Have, R.; Van Leusen, A. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5332–5338.
- (14) Sánchez-García, D.; Borrell, J. I.; Nonell, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 77–79.
- (15) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11257–11258.

Capítulo 5.

Síntesis de polímeros conjugados derivados del 2,2'-bipirrol

Se presenta la obtención de polímeros conjugados del 2,2'-bipirrol. Las metodologías utilizadas se basan en un acoplamiento químico del 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol con diferentes derivados diestannilados por reacción de Stille, y también en el acoplamiento oxidante o electroquímico de monómeros sintetizados en los capítulos 2, 3 y 4.

5. Síntesis de polímeros conjugados derivados del 2,2'-bipirrol

5.1. Introducción

5.1.1. Polímeros conjugados

Las aplicaciones de los polímeros conductores han experimentado un aumento espectacular durante la primera década del siglo XXI. La aparición de dispositivos móviles táctiles económicos para todo el mundo ha hecho de esta tecnología uno de los principales campos de investigación para obtener pantallas cada vez más baratas y con una mejor resolución, color y contraste. Otras aplicaciones para los polímeros conductores son la impresión de circuitos electrónicos sobre papel y el desarrollo de celdas solares (Figura 5-1).¹⁻⁹

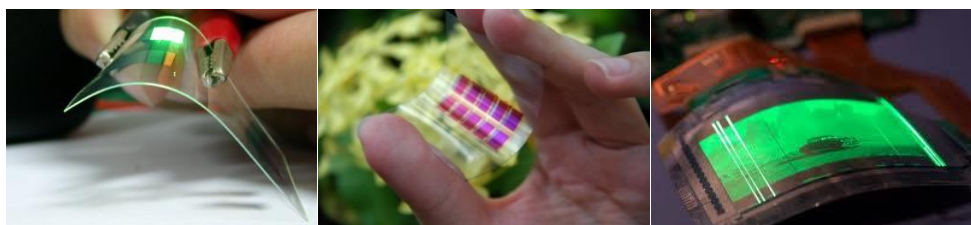


Figura 5-1: Aplicaciones de polímeros conjugados a LEDs, placas solares flexibles y pantallas flexibles.

Actualmente, los polímeros más usados para el desarrollo de estas tecnologías son derivados del tiofeno, como el PEDOT o el P3HT (Figura 5-2), por su facilidad de obtención y su buena conductividad. Con el tiofeno como monómero se puede obtener una gran variedad de polímeros conductores que emitan luz en una amplia gama de longitudes de onda, desde el azul hasta el infrarrojo (Tabla 5-1).¹⁰

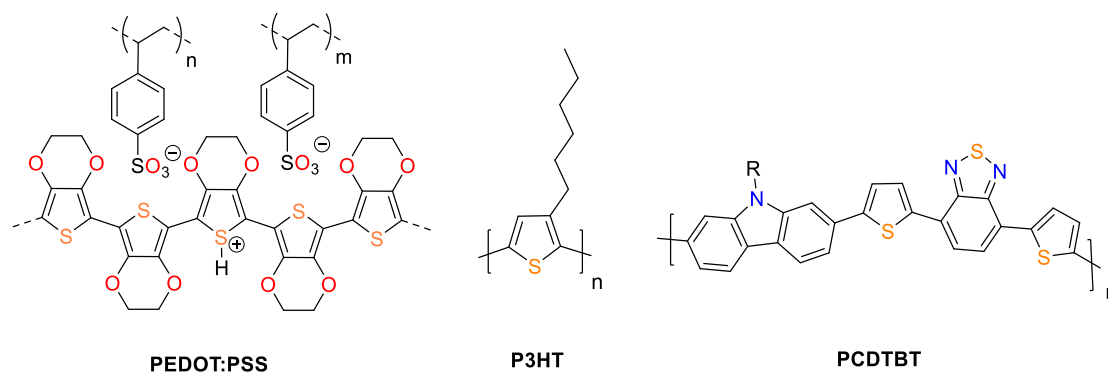
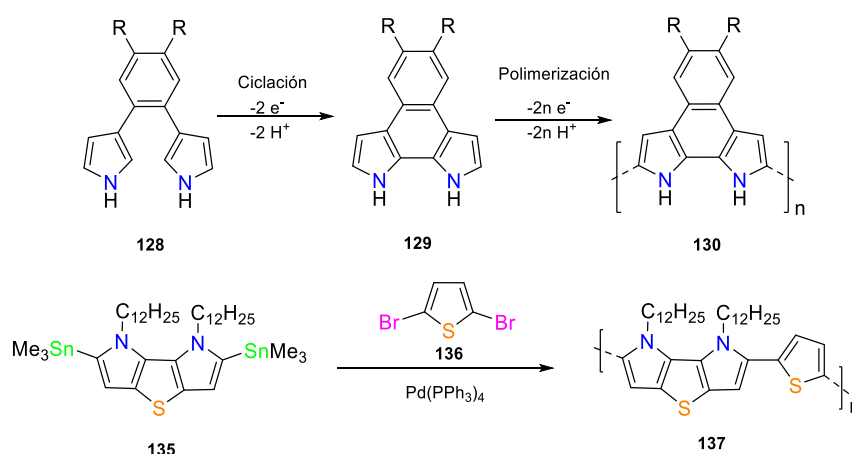


Figura 5-2: Estructuras de PEDOT:PSS, P3HT y PCDTBT.

Tabla 5-1: Gama de color de diferentes politiofenos.

Materiales electroluminiscentes	
Emisión de color	Material luminiscente
Rojo	Derivado ciano del PPV PTOPT (poli(3-(4-octilfenil-2,2'-bitiofeno)
Amarillo	PCH (Poly(3-ciclohexanotiofeno)
Naranja	MEH-PPV (poli[2-metoxi-5-(2'-etilenoxi)- <i>p</i> -fenilvinileno])
Verde	PPV (poli(<i>p</i> -fenilevinileno)
Azul	PEDOT (poli (3,4-etilendioxi tiofeno) PCHMT (poli(3-metil-4-ciclohexano tiofeno)

El tiofeno ha sido estudiado en detalle por diferentes autores.^{6,11-16} La química actual permite derivatizarlos fácilmente con diferentes sustituyentes y modificar así sus propiedades físico-químicas. Por otra parte, los polímeros de pirrol presentan mayores valores de conductividad y una mayor resistencia a la oxidación. No obstante, no se han desarrollado muchos polímeros pirrólicos debido a su difícil procesabilidad y a su elevada insolubilidad una vez polimerizado. Diversos autores han intentado superar estas limitaciones copolimerizando el pirrol con diferentes grupos para obtener polímeros mixtos que presenten mejores propiedades ópticas y de conductividad, intentando eliminar la insolubilidad y la mala procesabilidad (Figura 5-3).^{17,18}

**Figura 5-3:** Síntesis de polímeros derivados del 2,2'-bipirrol (Nadeau y col. y Nguyen y col.).^{17,18}

5.1.2. Métodos de obtención de polímeros

En la literatura se encuentran descritas diferentes metodologías para la obtención de polímeros conjugados, los métodos más usados son el acoplamiento organometálico y el método electroquímico u oxidante.¹

- Acoplamiento organometálico: las reacciones más usadas para la formación de polímeros son las reacciones de Stille o de Suzuki (Figura 5-4). Estas reacciones precisan de un catalizador, típicamente un complejo de paladio. Estas dos reacciones hacen uso de un derivado halogenado y de un derivado de estaño o borónico respectivamente.¹

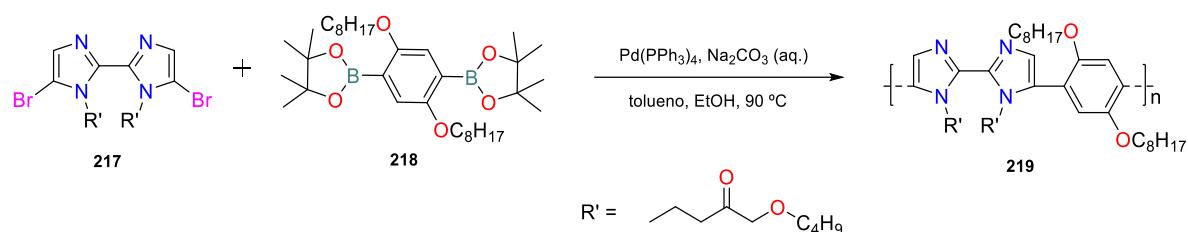


Figura 5-4: Síntesis de un copolímero de biimidazol por Reacción de Suzuki (Bao y col.).¹⁹

- Método electroquímico u oxidante: este método se basa en el tratamiento de un monómero con un agente oxidante, como el FeCl_3 o el $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Figura 5-5), para iniciar una reacción radicalaria que forme la cadena polimérica a partir del monómero. Este método también puede llevarse a cabo electroquímicamente.

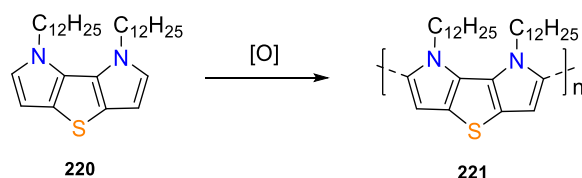


Figura 5-5: Síntesis de un polímero del tienodipirrol por acoplamiento oxidante (Nguyen y col.).¹⁸

En principio, el método químico puede ser considerado como una metodología general, mientras que la síntesis electroquímica u oxidante está restringida a sistemas con monómeros que sean capaces de ser oxidados en presencia de un potencial o de un agente oxidante. Algunos

de los polímeros conductores más usados, como el PEDOT, pueden ser obtenidos de los dos modos. Sin embargo, muchos polímeros conjugados con monómeros conjugados sólo pueden ser obtenidos mediante el método de polimerización química (Tabla 5-2).¹

Tabla 5-2: Ventajas e inconvenientes de la polimerización química o electroquímica.

Método de polimerización	Ventajas	Inconvenientes
Química	Producción a gran escala	No se pueden hacer films delgados
	Permite la modificación covalente después de la polimerización Diversas opciones de modificar el polímero	Síntesis más complicada
Electroquímica	Obtención de films muy delgados	Difícil extraer el polímero del electrodo una vez se ha sintetizado
	Fácil de sintetizar	La modificación post-covalente de los polímeros es complicada
	Oclusión de moléculas en el interior del polímero	
	El dopado del polímero es simultáneo a su obtención	

5.2. Copolímeros con 2,2'-bipirrol en su estructura

En los capítulos 2 y 3 se han presentado nuevos derivados del 2,2'-bipirrol. Estos oligómeros se han obtenido mediante dos pasos de síntesis, bromación con NBS del 2,2'-bipirrol y posterior reacción de Stille o de Suzuki. Estos nuevos derivados presentan todos los elementos para obtener polímeros conjugados mediante los dos métodos descritos en la literatura, el método químico o de acoplamiento organometálico y el oxidante. A continuación, se presenta un esquema sintético de cómo obtener los polímeros a partir del derivado dibromado del 2,2'-bipirrol (Figura 5-6).

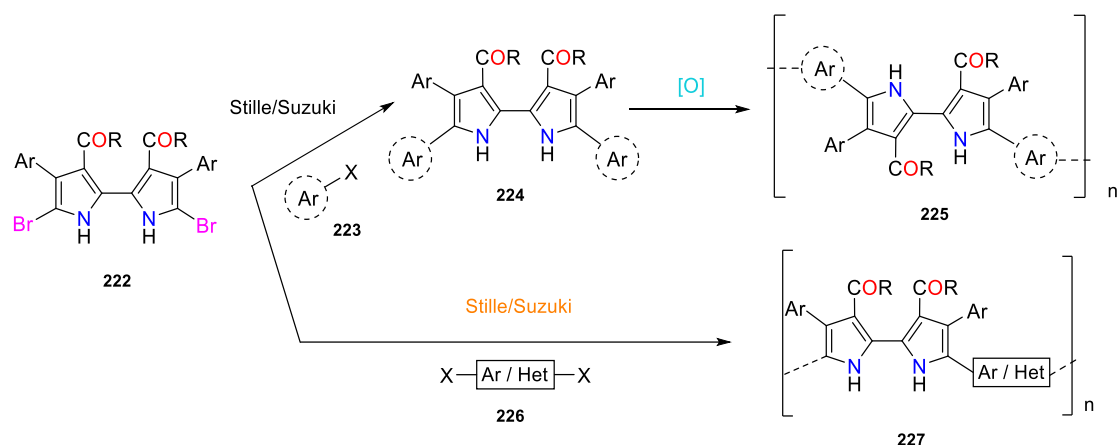


Figura 5-6: Esquema de formación de polímeros a partir del 2,2'-bipirrol.

La obtención de polímeros derivados del 2,2'-bipirrol mediante el método de acoplamiento organometálico se puede plantear de diversos modos. Una primera aproximación consistiría en hacer reaccionar el bipirrol dibromado **226** mediante una reacción de Suzuki o Stille con un derivado dibromado o diestannilado para obtener un copolímero con 2,2'-bipirrol y un grupo aromático, por ejemplo el tiofeno (Figura 5-7).

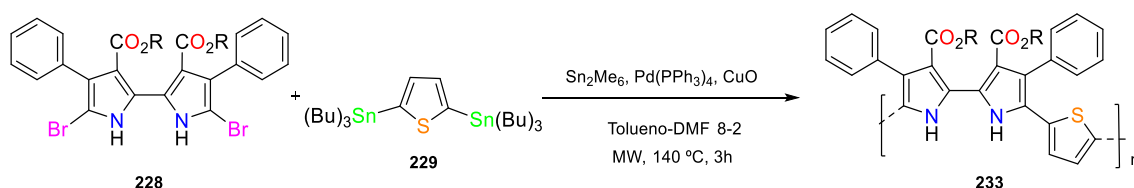


Figura 5-7: Propuesta de síntesis de polímeros mediante acoplamiento de Stille del derivado dibromado del 2,2'-bipirrol con un derivado diestannilado comercial.

Probablemente, éste sería el modo más sencillo y económico de obtener polímeros derivados del 2,2'-bipirrol con la única limitación que supondría la disponibilidad de derivados diestannilados comerciales. Hay que señalar que los derivados diestannilados no se obtienen fácilmente por vías comerciales, pues son difíciles de sintetizar y purificar.

Otra ventaja de este procedimiento es que permite preparar fácilmente copolímeros. La copolimerización presenta la posibilidad de ajustar las propiedades del polímero en función de la aplicación de éste, de modo que pueda ser apto para unas aplicaciones u otras.

Otra metodología que se podría aplicar se basa en la formación de un puente de tiofeno entre los grupos que se quiere copolimerizar. Esta metodología ha sido desarrollada por diversos autores,²⁰⁻²³ entre los que cabe destacar a Edder y col.²⁴ Edder y col. desarrollaron una

metodología para la obtención de un polímero mediante la creación de un derivado diestannilado del tiofeno. En éste caso, se añadieron dos tiofenos adyacentes al monómero en cuestión. El tiofeno tiene dos funciones, el nexo de unión entre los diferentes grupos a copolimerizar y la formación de una derivado diestannilado estable y fácil de obtener (Figura 5-8).²⁴ Esta estrategia ha sido utilizada por diversos autores también para polimerizar grupos solubilizantes que entre ellos podrían generar impedimento estérico.²⁵⁻²⁷

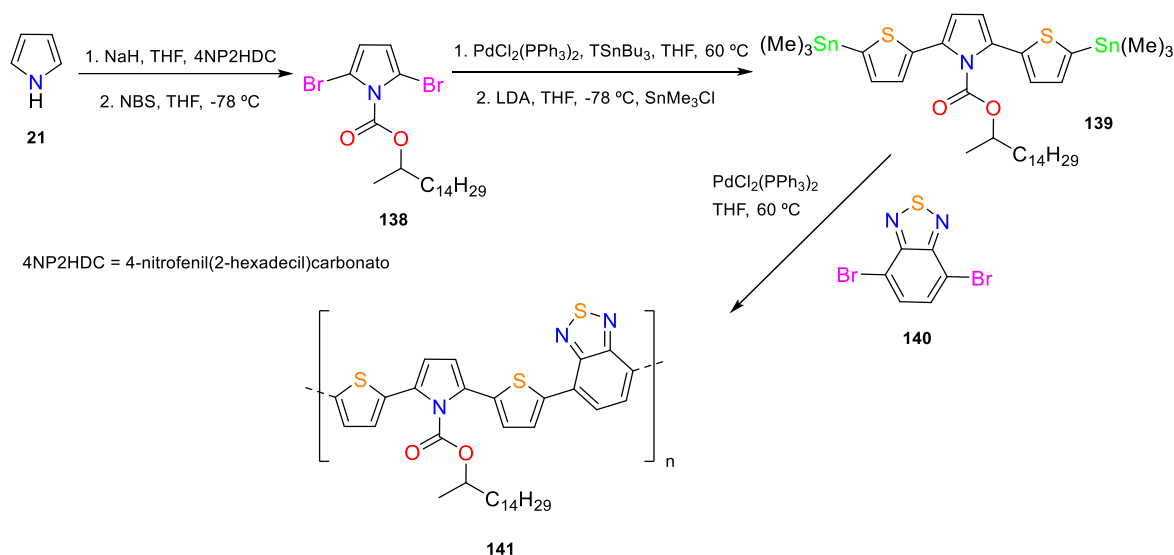


Figura 5-8: Formación de un polímero con nexos de tiofeno (Edder y col.).²⁴

En el capítulo 2 se ha obtenido un derivado del 2,2'-bipirrol con grupos tiofenos en sus posiciones α . Este producto habría de permitir realizar el mismo esquema sintético para poder obtener un derivado diestannilado y posteriormente polimerizarlo con derivados dibromados de grupos como el benzotiadiazol y la quinoxalina.

Por otra parte, el método electroquímico u oxidante habría de permitir la obtención de diferentes polímeros con monómeros ya preparados en capítulos anteriores, tales como el **BP01.1** o el cuaterpirrol (**QP01**). Estos polímeros podrían obtenerse con un tratamiento con metales pesados o con una celda electroquímica que permitiese una electrodeposición y estudio electroquímico de las propiedades del polímero.^{17,28-30} Se plantean entonces 4 rutas distintas para obtener polímeros a partir del bipirrol dibromado (**228**): dos formas a partir de la reacción de Stille del derivado dibromado (Ruta **A**) y del **BP01.1** (Ruta **B**), introduciendo éste último el tiofeno como nexo entre monómeros, y otro método mediante la polimerización oxidante (Ruta **C**) u electroquímica (Ruta **D**) de monómeros derivados del bipirrol (Figura 5-9). Las rutas **B**, **C** y

D precisan de la formación previa de un monómero para poder bromarlo (Ruta **B**), u oxidarlo por métodos electroquímicos (Ruta **D**) o con un agente oxidante (Ruta **C**).

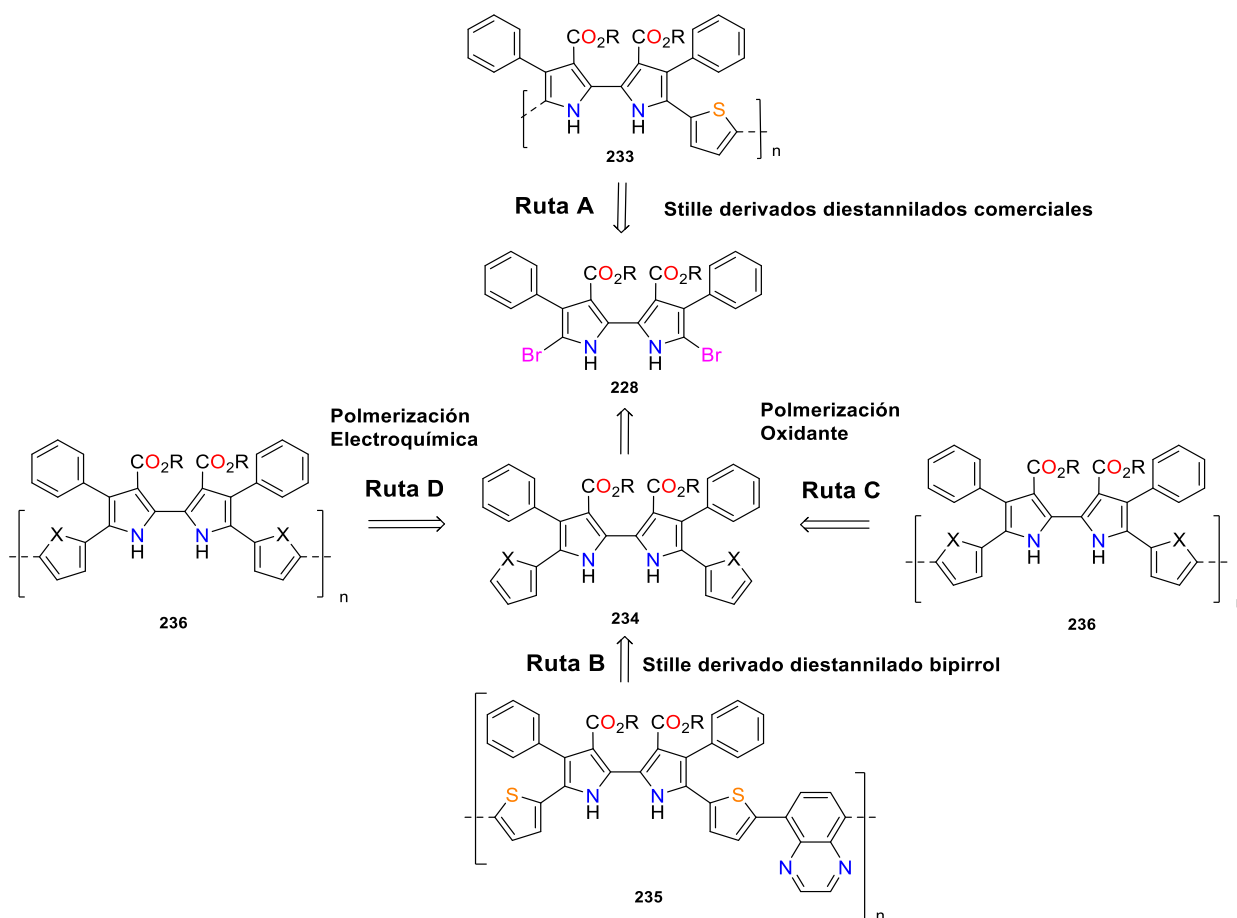


Figura 5-9: Modos de obtener polímeros a partir del 2,2'-bipirrol.

5.2.1. Síntesis y caracterización de polímeros mediante el derivado dibromado del 2,2'-bipirrol y derivados diestannilados comerciales (Ruta A).

Los primeros polímeros derivados del 2,2'-bipirrol **79** se obtienen por reacción de Stille del derivado dibromado **BP01Br** con un derivado diestannilado, en este caso el tiofeno **229**. La reacción se realiza en una mezcla de tolueno-DMF como disolvente en presencia de un catalizador de paladio, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, con manta calefactora a 100 °C durante 48 horas (Figura 5-10). Se efectúa una prueba de reacción con un derivado diborónico para determinar si la reacción de Suzuki sería también una buena candidata para la polimerización del bipirrol. No obstante, el bajo rendimiento y un aislamiento del polímero más complejo aconsejan descartar la opción.

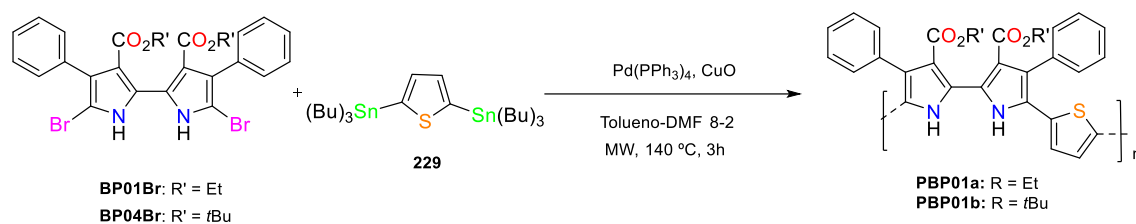


Figura 5-10: Síntesis de polímeros conjugados por reacción de Stille entre el derivado diestannilado comercial del tiofeno (**229**) y el 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol (**BP01Br** o **BP04Br**) por calefacción tradicional.

Finalizado el tiempo de reacción se realiza un tratamiento del crudo de reacción para eliminar los productos de partida, subproductos y las cadenas poliméricas más pequeñas. Este tratamiento consiste en una extracción Soxhlet con un gradiente de disolventes según la polaridad, empezando por ciclohexano (Cy), metanol (MeOH), acetona y finalmente se extrae la fracción polimérica de mayor tamaño con tetrahidrofurano (THF). Una vez extraído el polímero con THF se debe de precipitar con metanol para obtener el polímero sólido.

La caracterización del polímero se realiza mediante ^1H -RMN (Figura 5-11). A continuación, se presenta el espectro de ^1H -RMN del polímero **PBP01a**. Se puede observar que las señales pertenecientes a los grupos etilo se han ensanchado ($-\text{CH}_2-$ a 3,8 ppm, 2H y $-\text{CH}_3$ a 0,78, 3H), un efecto muy característico en los polímeros debido a la gran cantidad de señales de un mismo tipo pero con diferencias respecto al entorno en el que se encuentran. Por otro lado, la señal de los grupos NH del pirrol aparece como un grupo de multipletes a 12,2 ppm.

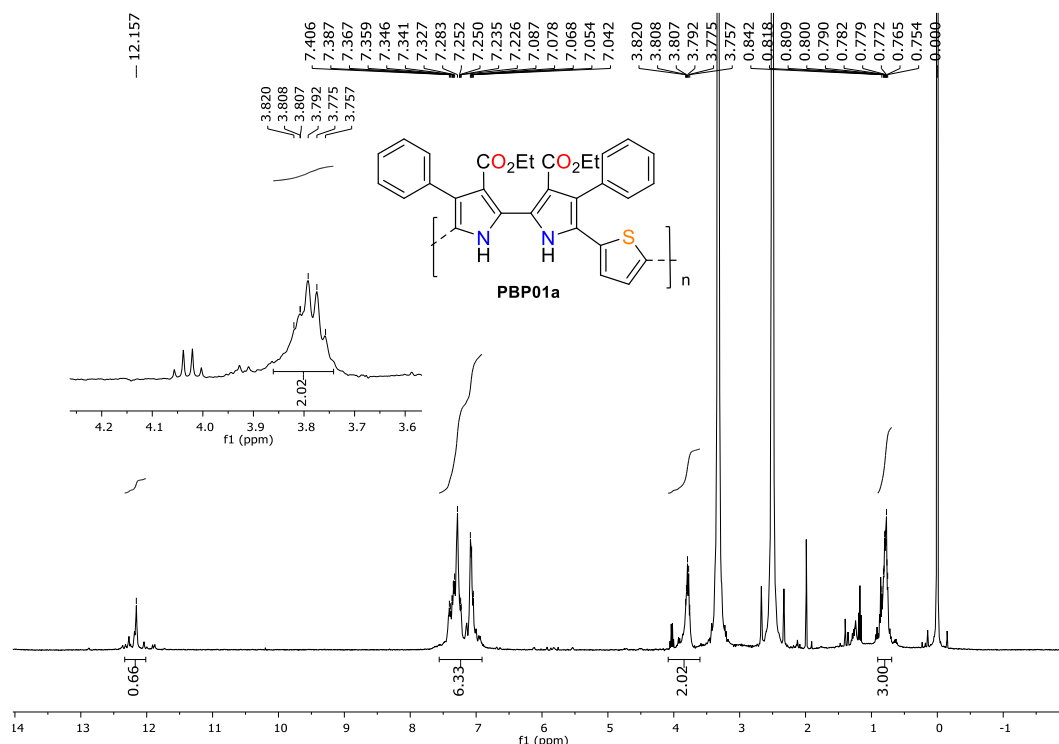


Figura 5-11: ^1H -RMN del polímero **PBP01a** después de realizar la purificación por Soxhlet, en CDCl_3 .

El espectro de ^1H -RMN muestra claramente la presencia del polímero **PBP01a**. Aunque no se observan señales de los productos de partida, si pueden apreciarse señales pertenecientes a oligómeros de menor tamaño (Figura 5-11).

Una vez determinado que la reacción de Stille funciona para el 2,2'-bipirrol dibromado **BP01Br** y un derivado diestannilado, se propone una optimización de la reacción para disminuir el tiempo de reacción y maximizar la conversión en un polímero de cadenas largas. El uso de un instrumento de microondas (MW) para síntesis orgánica habría de disminuir el tiempo de reacción. De una reacción de 48 h a 100 °C se podría pasar a una de 3 h a 140 °C. También en la bibliografía se ha encontrado el uso de CuO para maximizar el acoplamiento de Stille.²⁷ Por tanto se decide también añadir el CuO en la formación de polímeros del 2,2'-bipirrol.

Primeramente, se realizan las modificaciones en la reacción para el derivado diestannilado del tiofeno. Se realiza el mismo tratamiento post-reacción con la extracción Soxhlet y se realiza el espectro de ^1H -RMN, en el cual se puede observar que respecto a la primera síntesis parece que el producto debe de estar más puro (Figura 5-12).

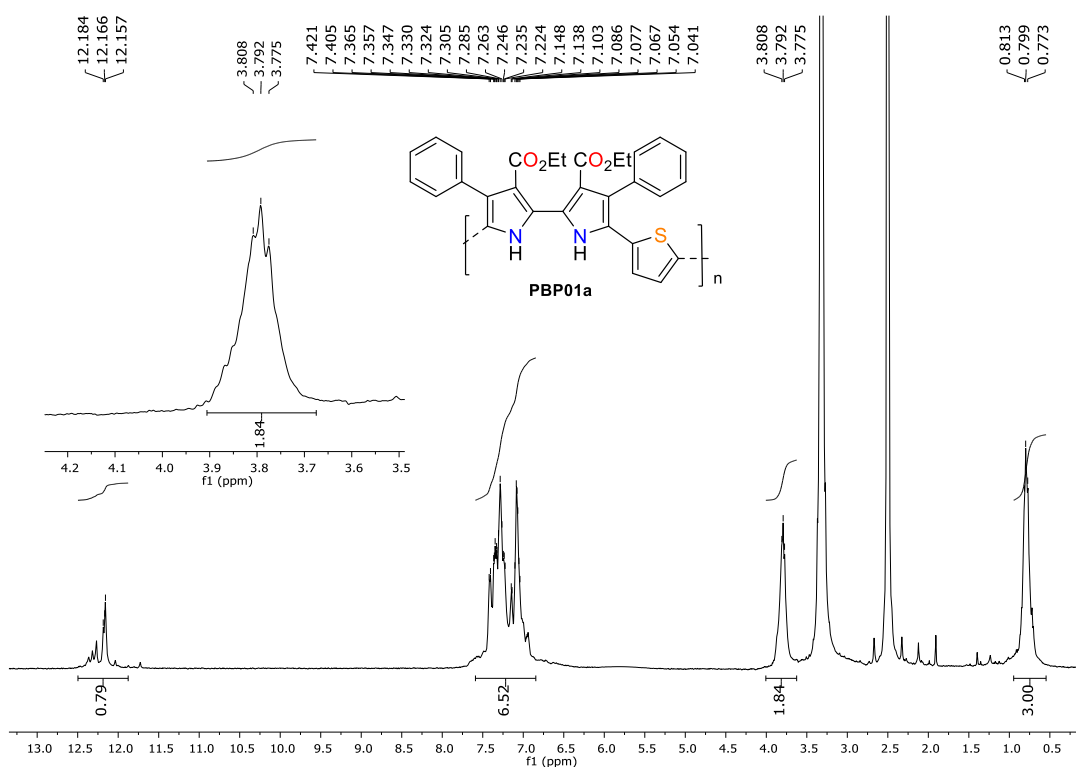


Figura 5-12: ^1H -RMN del polímero **PBP01a** sintetizado por calefacción con MW, en CDCl_3 .

Una vez optimizadas las condiciones idóneas de reacción, se sintetizan los siguientes nuevos polímeros con diferentes derivados diestannilados comerciales ya utilizados en la bibliografía (Figura 5-13).

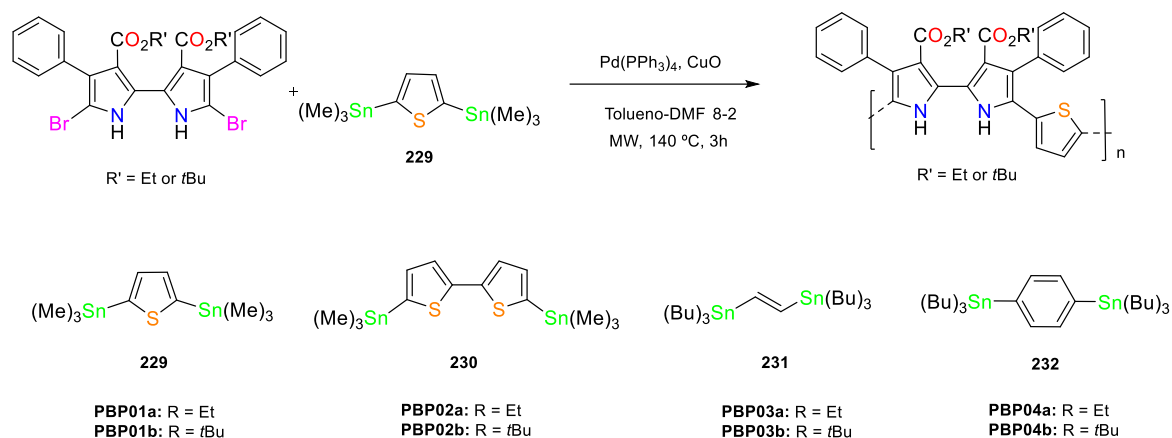


Figura 5-13: Síntesis de polímeros conjugados **PBP01-4a-b** con el 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol con derivados diestannilados comerciales **229** - **232**.

Los polímeros se caracterizan por ^1H -RMN, IR, cromatografía de exclusión molecular (GPC/SEC), espectrofotometría de UV-Vis y fluorescencia. En las siguientes tablas y gráficos se presentan los resultados obtenidos. Los diferentes polímeros no presentan una gran diferencia en el espectro UV-Vis en lo que respecta a los polímeros que contienen un éster etílico o *tert*-butílico. Se presentan los resultados para todos los polímeros pero únicamente se estudiarán y comentarán los que presentan el éster etílico.

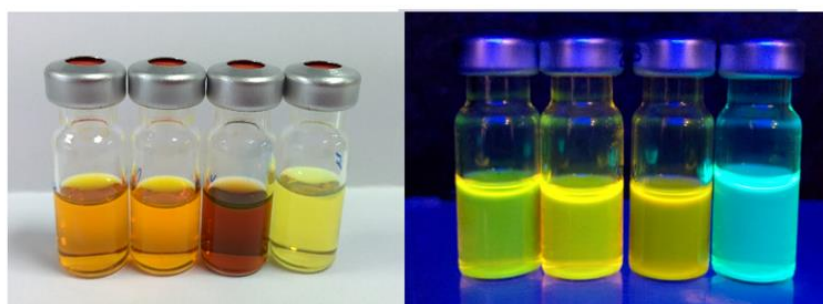


Figura 5-14: Polímeros conjugados **PBP01-4a** en la luz visible y a 366 nm en THF.

Los polímeros **PBP01-2a** y **PBP04a** presentan una coloración amarillenta (Figura 5-14). El polímero **PBP03a** presenta un máximo de absorción a 512 nm, un desplazamiento batocrómico de 50 nm respecto a **PBP01-2a**, y de 100 nm con **PBP04a**, los que se traduce en una coloración

más rojiza de **PBP03a** (Figura 5-14 y Figura 5-15). Por lo que respecta a la fluorescencia, el polímero que presenta un rendimiento cuántico de fluorescencia más elevado es el **PBP04a** con un valor de 0,37, mientras que los otros no superan en ningún caso el 0,15.

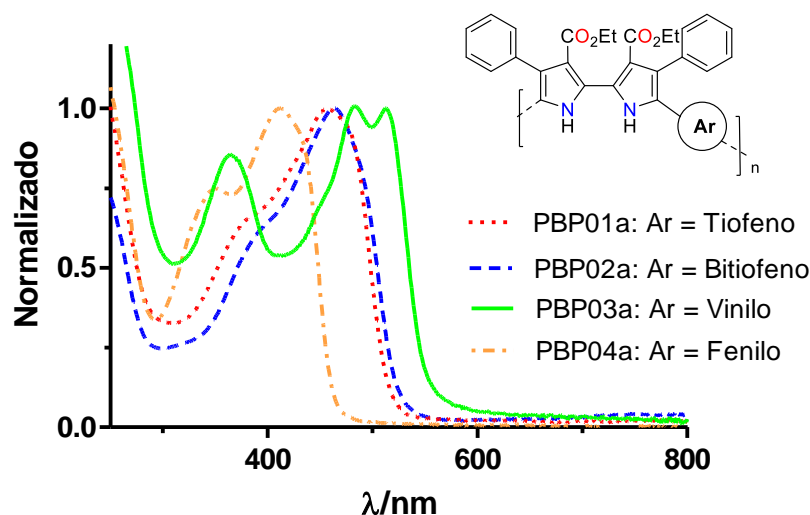


Figura 5-15: Espectro absorción UV-Vis normalizado polímeros conjugados **PBP01-4a**, en CHCl_3 .

Cuando se calcula la E_g óptica de los polímeros se observa que todos los valores se encuentran entre 2-3 eV, siendo el más cercano a 2 eV el del polímero **PBP03a** (2,25 eV) (Tabla 5-3).

Tabla 5-3: Absorción, E_g , fluorescencia y rendimiento cuántico de fluorescencia de polímeros **PBP01-4a-b**, en CDCl_3 .

Polímero	$\lambda_{\text{max}}(\text{Abs})/\text{nm}$	E_g/eV	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em})/\text{nm}$	Rend. Cuántico Flu. (Φ_F)
PBP01a	458	2,4	510	0,07
PBP02a	463	2,36	513	0,15
PBP03a	512	2,25	528	0,12
PBP04a	411	2,68	460	0,37
PBP01b	454	2,42	507	0,13
PBP02b	468	2,33	520	0,08
PBP03b	513	2,25	526	0,15
PBP04b	409	2,69	463	0,38

El tamaño de las cadenas de los polímeros se determina por cromatografía líquida de alta eficacia con una columna de exclusión de tamaño molecular (GPC/SEC), utilizando patrones de poliestireno como referencia (Tabla 5-4). Los polímeros obtenidos presentan todos un valor de masa comprendido entre $M_w = 1500 - 3000$ g/mol, siendo el de menor tamaño el **PBP03a** ($M_w = 1900$ g/mol) y el de mayor tamaño el **PBP01a** ($M_w = 2900$ g/mol). Los valores de polidispersividad (PDI) obtenidos son bastante parecidos, con un valor medio de 1,5.

Los rendimientos obtenidos están alrededor del 7 - 22%. La extracción Soxhlet para la obtención de la fracción más larga del polímero siempre deja al final en el filtro del Soxhlet una parte de sólido no soluble en disolventes. Esta fracción sólida debe contener las cadenas de polímero con mayor longitud, pues su elevado tamaño las hace extremadamente insolubles y por eso no se pueden extraer ni con el último disolvente de extracción, el THF. Cabe añadir que las extracciones con ciclohexano, acetona y metanol también se llevaron un elevado porcentaje de masa del polímero, pero éstas no fueron estudiadas debido a que la finalidad de dichas extracciones es la de eliminar cadenas y productos de menor tamaño.

Tabla 5-4: Tamaño molecular de los polímeros **PBP01-4a-b** determinado por GPC/HPSEC.

Polímero	M_w / g/mol	M_n / g/mol	PDI	Rendimiento (%)
PBP01a	2900	1900	1,49	22
PBP02a	1500	1100	1,42	10
PBP03a	1900	1200	1,60	7
PBP04a	2800	2000	1,37	9
PBP01b	2800	2100	1,35	22
PBP02b	2500	1700	1,44	11
PBP03b	1900	1200	1.56	20
PBP04b	3300	2100	1.53	11

5.2.2. Síntesis y caracterización de polímeros mediante la formación de un derivado diestannilado BP01.1Sn y posterior reacción con derivados dibromados (Ruta B)

La obtención de polímeros derivados del 2,2'-bipirrol con una E_g por debajo de 2 eV precisa de la copolimerización de éste con grupos aceptores ampliamente usados en la bibliografía, tales como la quinoxalina **239** o el benzotiadiazol **238** entre otros (Figura 5-16).

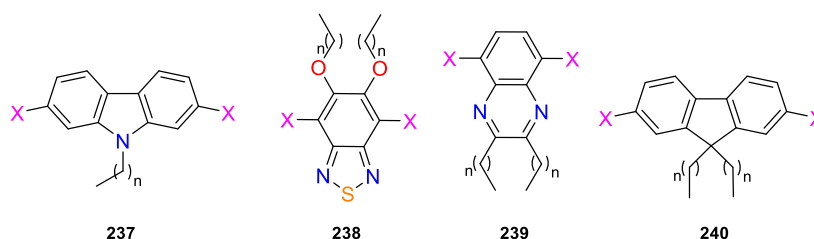


Figura 5-16: Carbazol, benzotiadiazol, quinoxalina y fluoreno.

En los primeros polímeros sintetizados con el método de Stille se obtiene un rendimiento inferior al 22% en todos los casos y ningún polímero supera un peso medio de 3000 g/mol (capítulo 5.2.1). En éste apartado se propone la formación de polímeros que incorporen la presencia de grupos aceptores y dadores. Además, también se propone que los monómeros contengan cadenas alquílicas que permitan un aumento de solubilidad de las cadenas del polímero, de modo que se genere un polímero de mayor tamaño. Dos aproximaciones son posibles para añadir grupos alquílicos en el polímero: añadir las cadenas al grupo dador (2,2'-bipirrol) o al grupo aceptor.

En el capítulo 2 se han desarrollado diferentes tipos de bipirroles que contienen cadenas alquílicas en forma de éteres en el grupo fenilo (Figura 5-17). Estos productos ya se desarrollaron pensando en su uso para la síntesis de polímeros, pues algunos de los derivados del 2,2'-bipirrol sin las cadenas correspondientes eran muy insolubles.

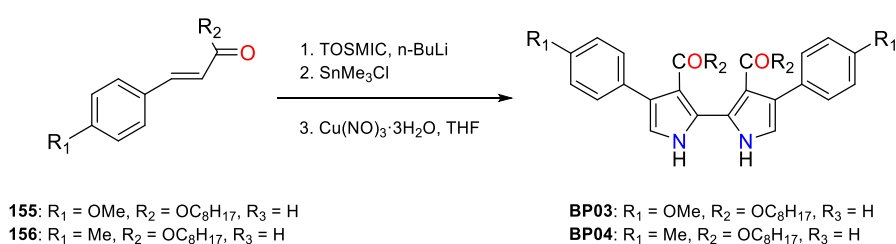


Figura 5-17: Síntesis de 2,2'-bipirroles con cadenas solubilizantes en *para* de los 4,4'-fenilos.

Por otro lado, la literatura ya ha tenido en cuenta este problema y diversos autores han obtenido nuevas síntesis de derivados del benzotiadiazol y la quinoxalina con cadenas hexílicas u octílicas para aumentar la solubilidad de sus polímeros.^{31–35} De este modo, se podrían aplicar diferentes grupos aceptores que, aparte de proporcionar una disminución de la diferencia energética entre HOMO y LUMO, también aportarían un grado de solubilidad. El dibromodioctilfluoreno (**241**) y el derivado dibromado del etilendioxitiofeno (**242**) son comercialmente asequibles, los demás productos han de sintetizarse.

5.2.2.1. Síntesis de derivados dibromados de grupos aceptores con cadenas alquílicas

El derivado dibromado con cadena octílica del carbazol se obtiene por un tratamiento de **243** con NaH y bromuro de octilo en DMF, para rendir el producto **244** como un sólido blanco amarillento (Figura 5-18).³¹

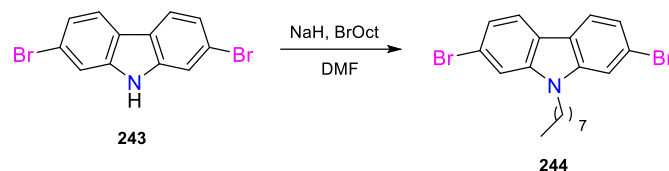


Figura 5-18: Alquilación de **243** con NaH y bromuro de octilo para formar **244**.³¹

La obtención de la quinoxalina requiere de la reducción del derivado dibromado del benzotiadiazol **245**, seguido de un tratamiento posterior con la dicetona **247**, para generar la quinoxalina **248** (Figura 5-19) como un sólido blanco pulverulento.^{32–34}

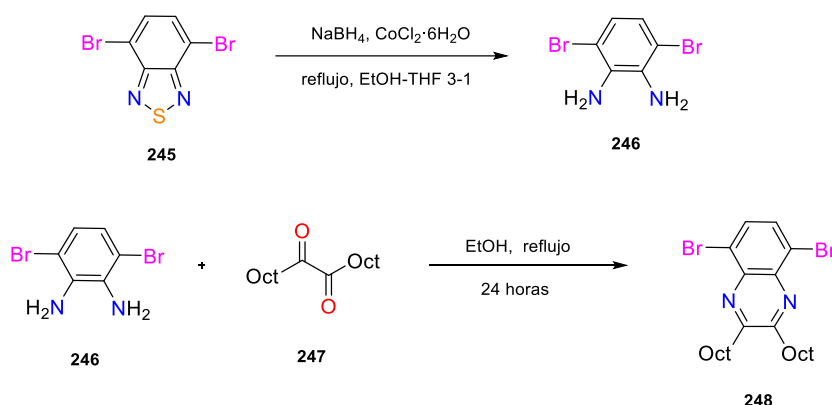


Figura 5-19: Reducción del benzotiadiazol con NaBH₄ y CoCl₂, y formación de la quinoxalina **245**.^{32–34}

El derivado con cadenas alquílicas del benzotiadiazol **254** se prepara mediante una síntesis más larga y complicada, en este caso se parte del catecol (**249**). Así, el catecol se trata con bromuro de octilo en medio básico para obtener los éteres correspondientes (**250**). A continuación, un tratamiento con ácido nítrico en ácido acético y DCM rinde el producto dinitrado en las

posiciones 4 y 5 (**251**). Una reducción de **251** con SnCl_2 en etanol-HCl y un posterior tratamiento con SOCl_2 genera el benzotiadiazol **253** (Figura 5-20). La bromación de **253** se realiza con Br_2 en ácido bromhídrico, para rendir **254** con un buen rendimiento.³¹

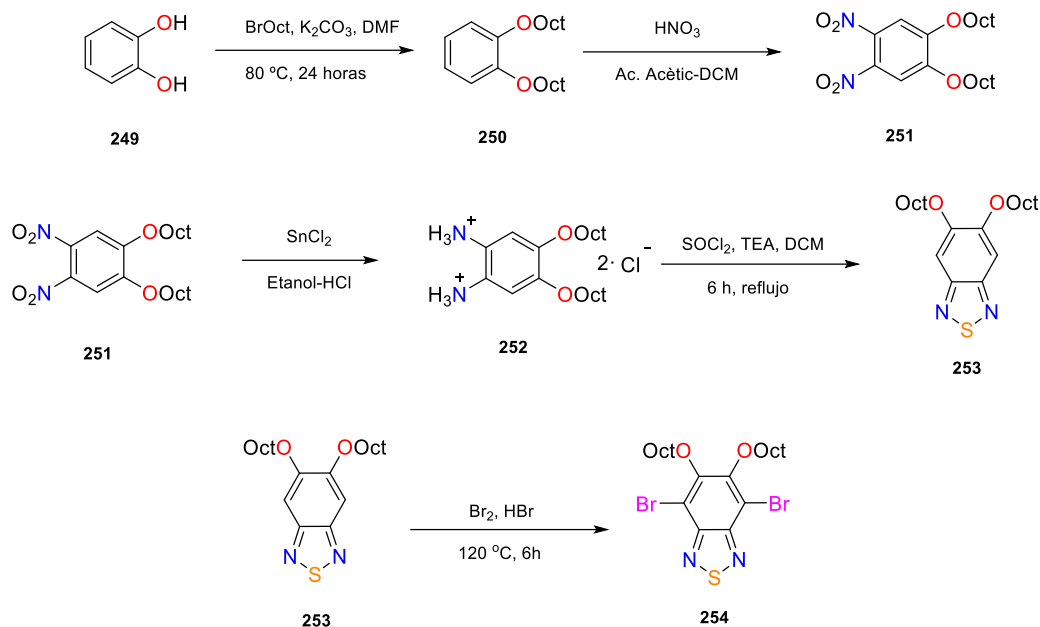


Figura 5-20: Síntesis de **264**: Formación del éter del catecol con K_2CO_3 y DMF (**250**), Nitración del catecol en HNO_3 (**251**), reducción del grupo nitro a amino (**252**) con SnCl_2 , formación del benzotiadiazol **253** con SOCl_2 y TEA y bromación Br_2 -HBr.³¹

5.2.2.2. Síntesis de un derivado diestannilado derivado del 2,2'-bipirrol

Obtenidos los derivados dibromados de diferentes grupos como la quinoxalina, el benzotiadiazol o el carbazol, a continuación se debe obtener un derivado diestannilado de **BP01.1** para poder realizar la polimerización por reacción de Stille con los derivados dibromados. El producto **BP01.1** puede ser fácilmente dibromado con un tratamiento con NBS en THF para rendir el bipirrol **BP01.1Br** con un rendimiento del 95% (Figura 5-21, cf. Capítulo 4). El producto generado es muy insoluble, de modo que con un lavado con acetato de etilo del crudo se obtiene el producto puro.

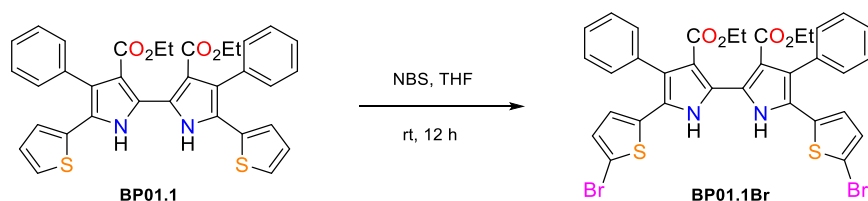


Figura 5-21: Bromación de **BP01.1** con NBS, para rendir **BP01.1Br**.

El siguiente paso consiste en obtener el derivado diestannilado del derivado **BP01.1Br**. Las metodías más usuales para obtener derivados diestannilados requieren de la formación de un derivado dibromado y su posterior tratamiento con *n*-BuLi y con un R_3SnCl ,²⁷ o en algunos casos la litiación directa sin pasar por el derivado dibromado (Figura 5-22).^{21,36} El problema de esta metodología es que no permite trabajar con pirroles que no estén protegidos. Algunas metodías optan por introducir grupos protectores a las posiciones de los grupos NH de modo que se pueda trabajar con *n*-BuLi, para posteriormente poderlas eliminar mediante un tratamiento térmico.^{18, 24}

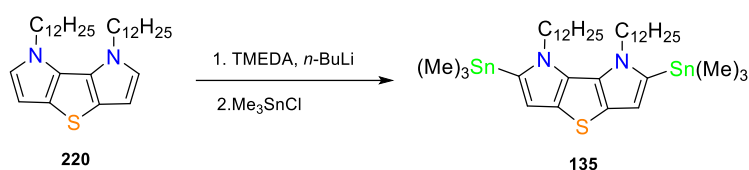


Figura 5-22: Estannilación del tienobipirrol (Nguyen y col.)¹⁸

Sin embargo, la protección/desprotección del pirrol añade dos pasos de síntesis más. En la bibliografía se han encontrado una metodología alternativa catalizada por Pd que consiste en el uso de Sn_2Me_6 como agente de transferencia de estaño (Figura 5-23).^{36,37}

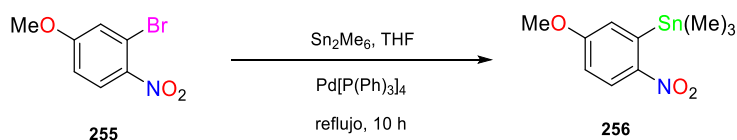


Figura 5-23: Formación de un derivado estannilado por transferencia de estaño.³⁷

Se aplica entonces esta metodología al bipirrol **BP01.1Br**. Se usa como disolvente tolueno y se calienta la reacción a MW a 140 °C durante 3 h (Figura 5-24), mismas condiciones usadas para la obtención de polímeros con reacción de Stille, pero en este caso con Sn_2Me_6 para añadir el estaño en la posición bromada. Terminado el tiempo de reacción, el crudo se analiza por 1H -RMN (0,29 ppm, 18H). El 1H -RMN del crudo de reacción muestra claramente la presencia de un único derivado de estaño, así como una señal única a 14,04 ppm perteneciente a los grupos NH de pirrol (Figura 5-25).

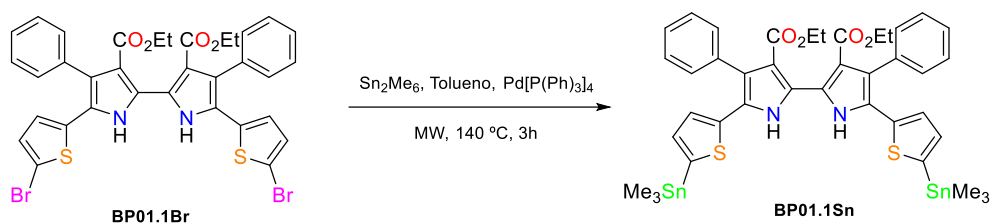


Figura 5-24: Síntesis del derivado diestannilado **BP01.1Sn**.

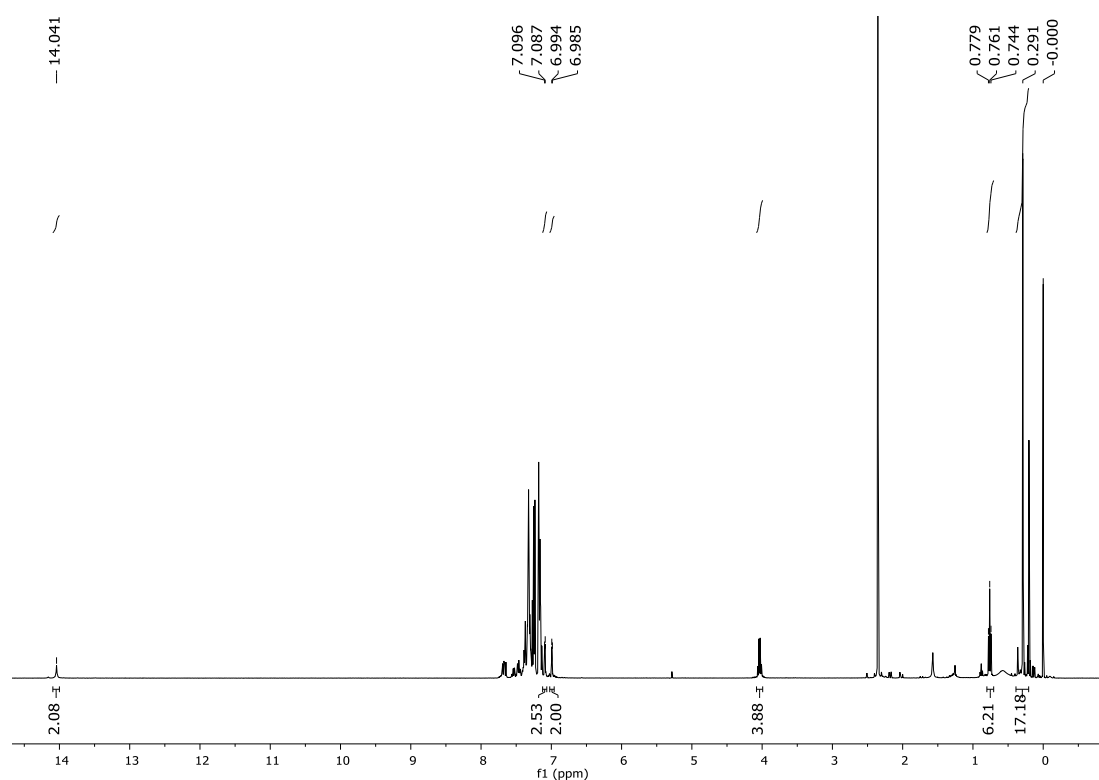


Figura 5-25: ^1H -RMN del crudo de reacción de la formación de **BP01.1**.

El producto **BP01.1Sn** se utiliza directamente sin purificar y se hace reaccionar con el 2-bromotiofeno (**257**), con la finalidad de estudiar su aplicación en la síntesis de polímeros. Se obtiene el compuesto **BP01.6** con un rendimiento cuasi cuantitativo. Dicho producto ya se había obtenido por reacción del derivado dibromado del bipirrol (**BP01.1Br**) con una ácido borónico del bitiofeno (**258**) (Figura 5-26).

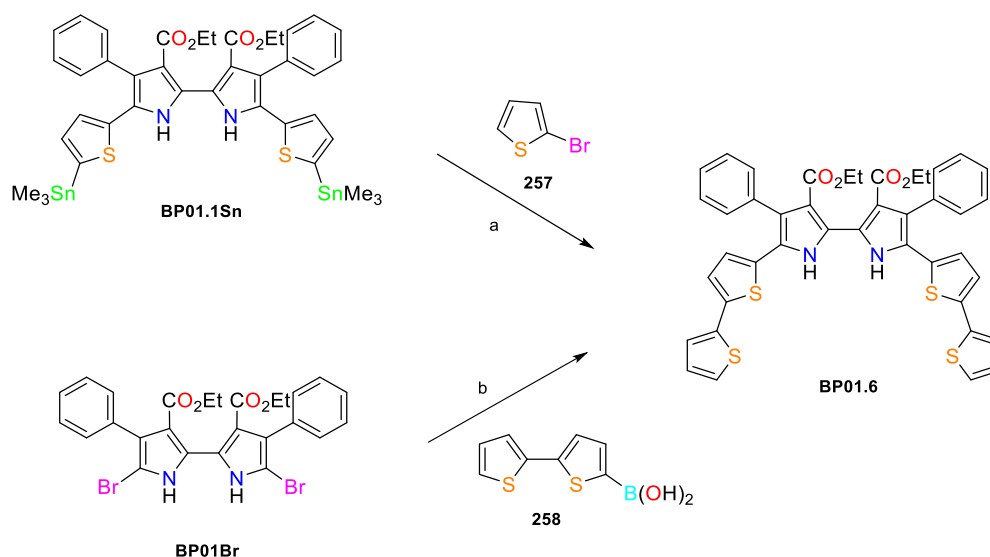


Figura 5-26: Síntesis de **BP01.6**. a) Stille de **BP01.1Sn** con **257**. b) Suzuki de **258** con **BP01.Br**.

Del producto **BP01.6** se obtienen monocristales de suficiente calidad para realizar la difracción de rayos X. La estructura cristalina del compuesto muestra un producto totalmente plano a lo largo de sus 6 heterociclos (Figura 5-27). La planaridad es un factor clave en la estructura de los polímeros conjugados, pues los orbitales π pueden solaparse mejor y aseguran una mayor conductividad del polímero.

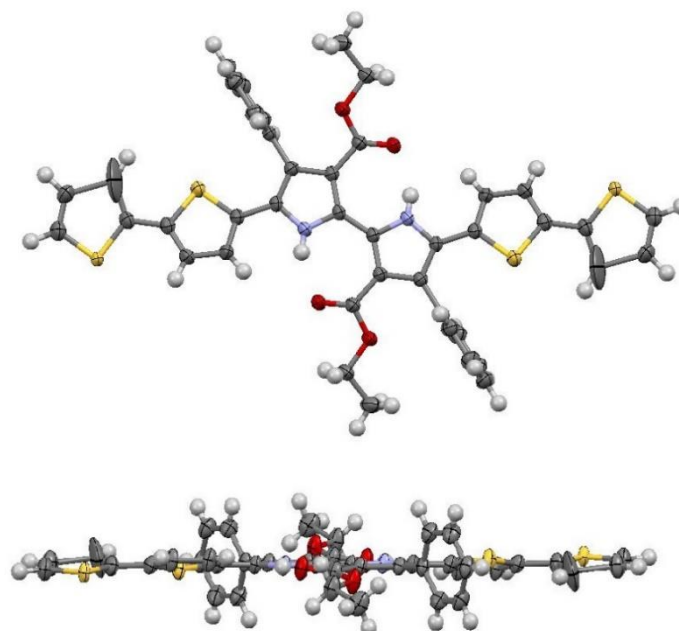


Figura 5-27: Vista frontal y lateral de la estructura cristalina **BP01.6**. Hidrógenos omitidos por claridad.

5.2.2.3. Síntesis de polímeros con **BP01.1Sn** y derivados dibromados

Desarrollada la química para la obtención del derivado diestannilado del **BP01.1Sn**, se procede a la síntesis de los polímeros **PBPT01-5** (Figura 5-28). Se aplican las mismas condiciones que en la reacción de Stille con el derivado dibromado del 2,2'-bipirrol y los derivados diestannilados comerciales (Ruta **A**), para **BP01.1Sn** y los derivados dibromados obtenidos en el apartado 5.2.2.1.

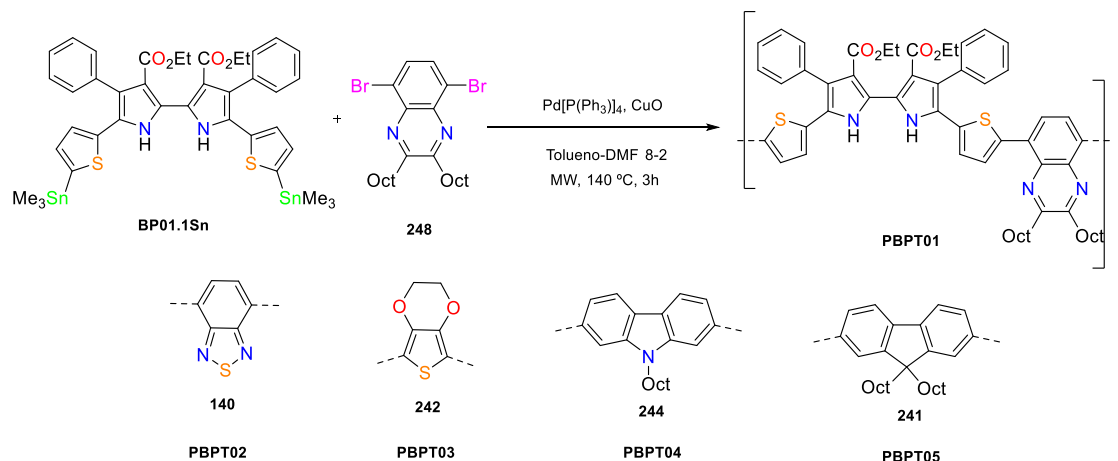


Figura 5-28: Síntesis de polímeros conjugados **PBPT01-5** con el derivado diestannilado **BP01.1Sn** y los derivados dibromados **140**, **241**, **242**, **244** y **248**.

Se obtienen todos los polímeros a excepción del copolímero con **254** (benzotiadiazol con cadenas octílicas). Se postula que la reacción no se ha dado debido al impedimento estérico que generan las cadenas alquílicas. En su lugar, se polimeriza directamente el derivado dibromado del benzotiadiazol sin cadenas oct (**140**) (Figura 5-28).

Los polímeros **PBPT01-5** se caracterizan por ^1H -RMN, IR, cromatografía de exclusión molecular (GPC/SEC), espectrofotometría de UV-Vis y fluorescencia. En las siguientes tablas y gráficos se presentan los resultados obtenidos.



Figura 5-29: Polímeros **PBPT01**, **PBPT02**, **PBPT04**, **PBPT05** y **PBPT03** (de izquierda a derecha) a luz visible y bajo la luz a 366 nm, en THF.

En este caso los polímeros con el fluoreno (**PBPT05**), el carbazol (**PBPT04**) y el etilendioxitiofeno (**PBPT03**) tienen un color amarillo-naranja, mientras que los que contienen la quinoxalina (**PBPT01**) y el benzotiadiazol (**PBPT02**) son claramente rojos, siendo el último mucho más oscuro y sin fluorescencia observable bajo la lámpara de 366 nm (Figura 5-29).

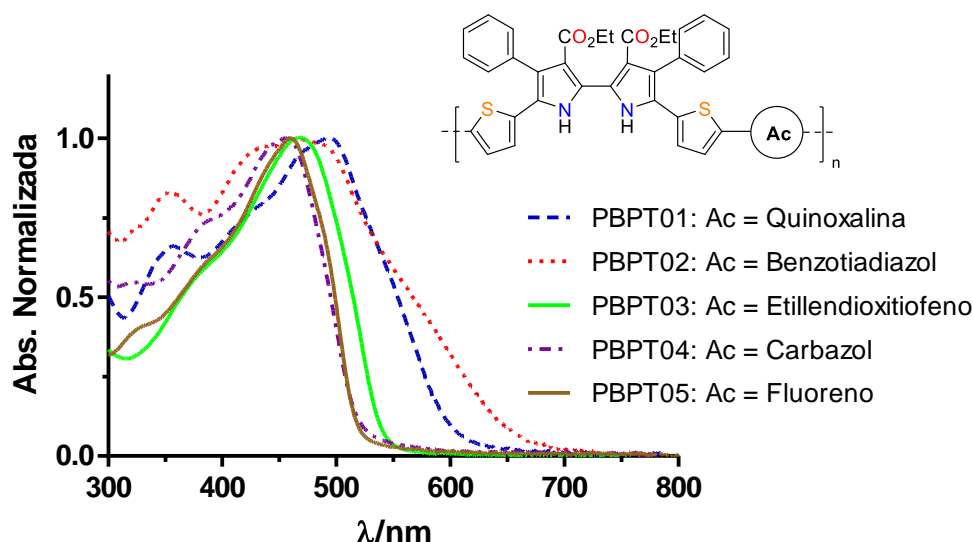


Figura 5-30: Espectro de absorción UV-Vis normalizado de los polímeros **PBPT01-5**, en CHCl_3 .

El espectro de absorción de los polímeros muestra que el máximo de absorción se encuentra entre 457 nm (**PBPT04**) y 495 nm (**PBPT02**) (Figura 5-30). La presencia del anillo de benzotiadiazol y la quinoxalina en la estructura del polímero ha aumentado la absorción en el rojo del espectro visible. Cabe destacar que el polímero **PBPT02** absorbe hasta casi los 700 nm, y el **PBPT01** prácticamente llega a los 650 nm. El cálculo de la E_g óptica para estos dos polímeros es de 1,88 y 2,06 eV respectivamente para **PBPT02** y **PBPT01**.

Respecto al rendimiento cuántico de fluorescencia de los polímeros, se tienen valores parecidos a los polímeros obtenidos por acoplamiento de Stille (Ruta **A**) con el derivado dibromado del 2,2'-bipirrol, para los copolímeros con carbazol (**PBPT04**), fluoreno (**PBPT05**) y etilendioxitiofeno (**PBPT03**). Los polímeros que presentan la quinoxalina (**PBPT01**) y el benzotiadiazol (**PBPT02**) en su estructura tienen un rendimiento cuántico de fluorescencia inferior al 0,03 y al 0,01 respectivamente (Tabla 5-5).

Tabla 5-5: Absorción, E_g , fluorescencia y rendimiento cuántico de fluorescencia de polímeros **PBPT01-5**, en CHCl_3 .

Polímero	$\lambda_{\text{max}}(\text{Abs})/\text{nm}$	E_g/eV	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em})/\text{nm}$	Rend. Cuántico Flu. (Φ_F)
PBPT01	495	2,06	608	0,02
PBPT02	469	1,88	512	<0,01
PBPT03	471	2,29	532	0,12
PBPT04	457	2,38	512	0,09
PBPT05	459	2,39	513	0,12

El tamaño promedio de los polímeros es de $M_w = 2800$ g/mol, calculado por GPC/SEC, el cual es superior a los valores de los polímeros obtenidos con la ruta **A** (Ruta **A**, $M_w = 2400$ g/mol). Los dos polímeros con menor peso molecular son **PBPT02** y **PBPT03** ($M_w = 2300$ y 2400 g/mol), y ambos se han sintetizado con un grupo que no tiene cadenas alquílicas que le puedan conferir una mayor solubilidad, aunque el etilendioxitiofeno tenga una cadena tipo éter en su estructura. Los polímeros que contienen la quinoxalina (**PBPT01**, $M_w = 5800$ g/mol), el carbazol (**PBPT04**, $M_w = 3200$ g/mol), y el fluoreno (**PBPT05**, $M_w = 3600$ g/mol), sí que han experimentado un aumento de masa molecular, pues la presencia de una o dos cadenas alquílicas aumenta la solubilidad en disolventes orgánicos. Por otro lado, la PDI de los polímeros se encuentra en todos y cada uno de ellos alrededor de $\text{PDI} = 1,75 - 1,95$ (Tabla 5-6).

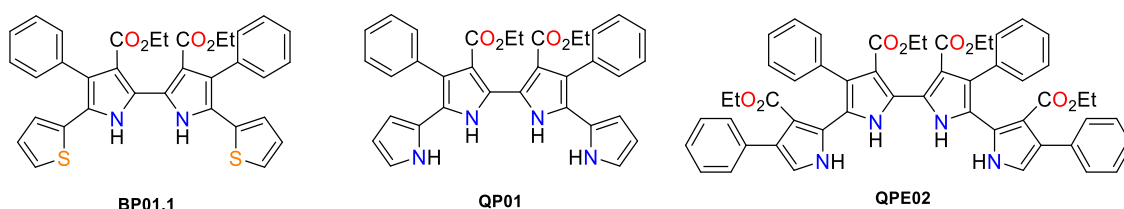
Respecto al rendimiento general de los polímeros después de la extracción Soxhlet, los rendimientos se encuentran en valores comprendidos entre el 9 – 20%, muy parecidos a los polímeros obtenidos en la ruta **A** (Ruta **A**, Rendt. = 7 – 22%). Aunque en éste caso se ha obtenido una fracción polimérica con una longitud de cadena superior, el filtro del extractor Soxhlet continuaba con un poco de polímero insoluble. Además, una gran parte de polímero fue eliminado mediante las extracciones en Cy, metanol y acetona, de modo que posiblemente se encontrasen cadenas de tamaño comprendido entre $M_w = 1000 - 2000$ g/mol en las fracciones en acetona o metanol.

Tabla 5-6: Tamaño molecular de los polímeros **PBPT01-5** determinado por GPC/HPSEC.

Polímero	M _w / g/mol	M _n / g/mol	PDI	Rendimiento (%)
PBPT01	5800	3100	1,84	9
PBPT02	2300	1200	1,94	17
PBPT03	2400	1400	1,77	20
PBPT04	3200	1700	1,83	20
PBPT05	3600	2000	1,8	11

5.2.3. Síntesis y caracterización de polímeros mediante acoplamiento oxidante de monómeros derivados del 2,2'-bipirrol dibromado (Ruta C)

Los derivados del 2,2'-bipirrol que se han preparado en el capítulo 2, 3 y 4, y que poseen grupos tiofeno o pirrol en sus posiciones α libres son capaces de ser oxidados para rendir un polímero (Figura 5-31).^{18, 38}

**Figura 5-31:** Derivados del 2,2'-bipirrol, **BP01.1**, **QP01**, **QPE02**.

Los productos escogidos para tal fin son el **BP01.1**, **QP01** y **QPE02**. En un caso se rendiría un copolímero de 2,2'-bipirrol con bitiofeno y en el segundo caso dos polipirroles. La metodología se basa en añadir a una disolución del monómero en cloroformo anhidro, una gran cantidad del agente oxidante, en éste caso el FeCl₃ y dejarlo en agitación a temperatura ambiente durante 2 días (Figura 5-32).

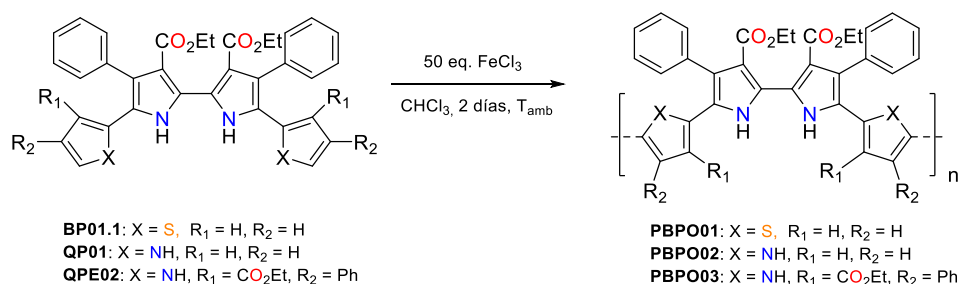


Figura 5-32: Síntesis de polímeros **PBPO01-3** mediante acoplamiento oxidante con FeCl₃.

Una vez terminado el tiempo de la reacción, se elimina el disolvente a presión reducida y se suspende el sólido en MeOH para así poder eliminar el FeCl₃ por filtración. Al sólido resultante se le realiza una extracción con THF para poder separar la fracción soluble del polímero. Se filtra y concentra el filtrado para precipitarlo con MeOH y obtener la fracción de polímero sólido soluble en THF. En el caso de **PBPO02** no se obtiene prácticamente nada de polímero soluble, ya que la mayoría de polímero es completamente insoluble en THF.

Adicionalmente, se decide pues sintetizar un nuevo monómero con los pirroles metilados (**BP01.5**). El producto **BP01.5** se obtiene mediante el acoplamiento de Stille del derivado estannilado **259** comercial con el bipirrol **BP01.1Br**. Se obtiene el **BP01.5** con un rendimiento del 98% (Figura 5-33).

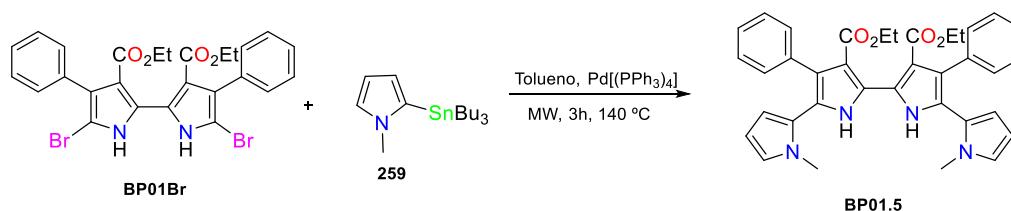


Figura 5-33: Síntesis del producto **BP01.5** por reacción de Stille del derivado dibromado del 2,2'-bipirrol y **259**.

Se ha podido obtener un monocristal de calidad suficiente para realizar estudios de difracción de rayos X del compuesto **BP01.5**. La estructura cristalina del compuesto (Figura 5-34), permite observar que a diferencia de los cuaterpirroles **QP01-2**, ésta tiene los pirroles periféricos fuera del plano del 2,2'-bipirrol, posiblemente debido al impedimento estérico generado por la posición metilada del grupo NH con los grupos fenilos.

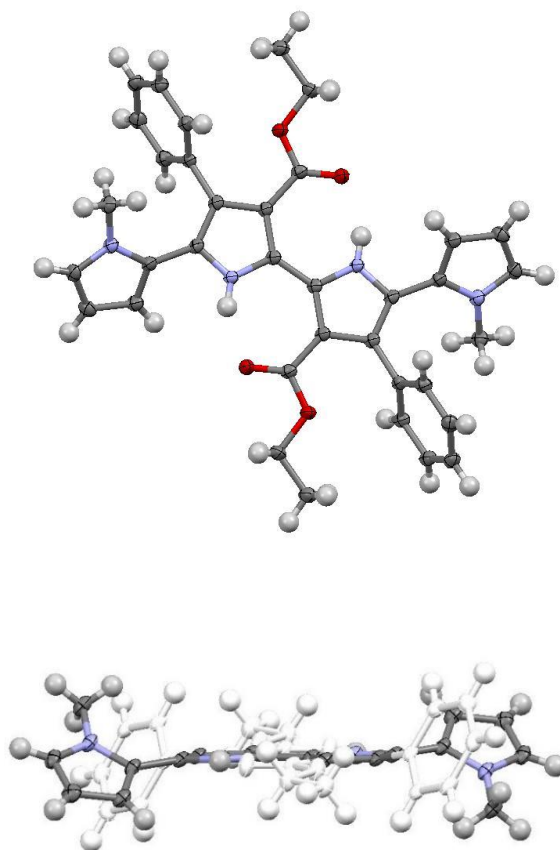


Figura 5-34: Vista superior y lateral (fenilos y ésteres coloreados en blanco) de la estructura cristalina de **BP01.5**.

Obtenido el producto **BP01.5**, se procede a la polimerización con FeCl_3 para obtener el **PBPO04**. Se realiza el mismo tratamiento post-polimerización al realizado a los otros polímeros. En este caso sí se obtiene una fracción mayor de polímero soluble en THF.

Los polímeros se caracterizan por ^1H -RMN, IR, cromatografía de exclusión molecular (GPC/SEC), espectrofotometría de UV-Vis y fluorescencia. En las siguientes tablas y gráficos se presentan los resultados obtenidos.



Figura 5-35: Polímero **PBPO01** (izquierda), **PBPO04** (centro) y **PBPO03** (derecha) a la luz visible y bajo la lámpara de 366 nm, en THF.

Los polímeros **PBPO01** y **PBPO03-4** presentan una coloración marrón-rojiza con una fluorescencia tenue (Figura 5-35). Si se comparan con el **PBPO02** se observa que éste es marrón oscuro, casi negro, y que no presenta fluorescencia alguna. El polímero **PBPO01** presenta un color más anaranjado, muy parecido a otros polímeros ya desarrollados que presentan el tiofeno en su cadena polimérica. De hecho, el polímero **PBPO01** es un análogo al **PBPO2a**, pues al final la estructura que se espera debería de ser la misma, un polímero con una cadena formada por 2,2'-bipirrol y el bitiofeno sucesivamente. Sin embargo, la polimerización por un agente oxidante no es regioselectiva, pudiéndose formar acoplamientos entre las posiciones α , β del tiofeno indistintamente, de modo que pueden formarse cadenas de polímero distintas y este fenómeno puede influenciar en su absorción en el UV-Vis así como en la longitud máxima que se pueda conseguir en la cadena polimérica.

El espectro de absorción de los polímeros UV-Vis muestra un máximo de absorción a 457 nm para el polímero **PBPO01**, a 376 nm para **PBPO03** y a 408 nm para **PBPO04**. Todos los polímeros presentan absorción hasta 600 nm (Figura 5-36).

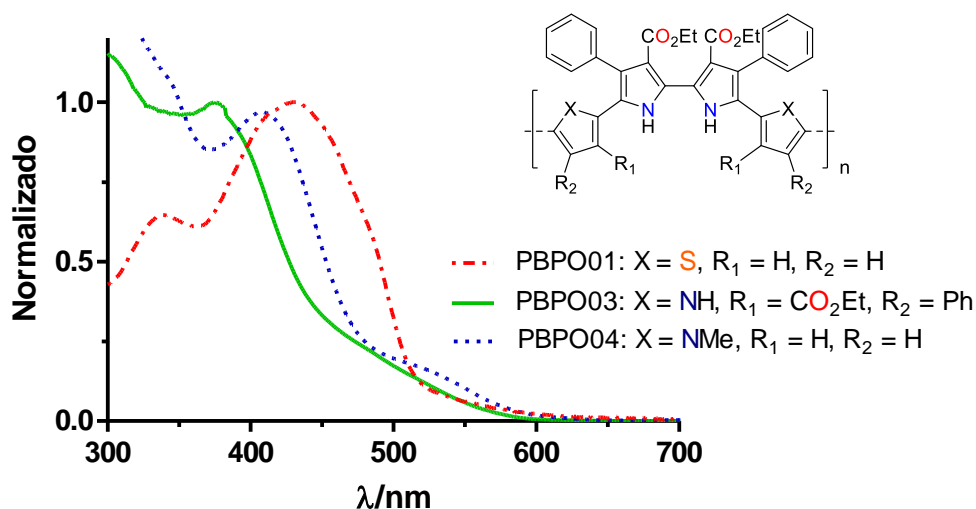


Figura 5-36: Espectro de absorción UV-Vis normalizado para polímeros **PBPO01** y **PBPO03-4**, en CHCl_3 .

El cálculo de la diferencia HOMO-LUMO por absorción revela que los polipirroles **PBPO03-4** presenta una E_g de 2,16 a 2,10 eV respectivamente, frente a los 2,39 eV del **PBPO01**. El rendimiento cuántico de fluorescencia del polímero **PBPO01** presenta un valor de 0,12, mientras que el **PBPO03** y **PBPO04** únicamente lo tienen de 0,04 y 0,01 respectivamente (Tabla 5-7).

Tabla 5-7: Absorción, E_g , fluorescencia y rendimiento cuántico de fluorescencia de los polímeros **PBPO01** y **PBPO03-4**, en CHCl_3 .

Polímero	$\lambda_{\text{max}}(\text{Abs})/\text{nm}$	E_g/eV	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em})/\text{nm}$	Rend. Cuántico Flu. (Φ_f)
PBPO01	457	2,39	507	0,12
PBPO03	376	2,16	500	<0,01
PBPO04	408	2,10	499	0,04

El análisis por GPC/SEC muestra que los polímeros tienen una PDI elevada, en todos los casos por encima de 2 (Tabla 5-8). Esto es debido seguramente a no haber realizado una extracción Soxhlet con todos los disolventes (acetona y ciclohexano) y a sólo haber realizado la extracción con metanol y THF. Cabe remarcar que las polimerizaciones con agentes oxidantes no suelen ser regioselectivas, de modo que pueden obtenerse cadenas irregulares.

Tabla 5-8: Tamaño molecular de los polímeros **PBPO01**, **PBPO03-4** determinado por GPC/HPSEC.

Polímero	$M_w/\text{g/mol}$	$M_n/\text{g/mol}$	PDI	Rendimiento (%)
PBPO01	2300	1000	2,21	17
PBPO03	46000	22000	2,08	21
PBPO04	2600	1100	2,46	21

El tamaño de polímero difiere bastante entre los tres casos estudiados, mientras que **PBPO01** y **PBPO04** tienen un peso alrededor de los $M_w = 2500 \text{ g/mol}$, el polímero **PBPO03** tiene un peso hasta 18 veces mayor ($M_w = 46000 \text{ g/mol}$). El polímero **PBPO03** es el único que presenta sustitución en todas las posiciones β de los pirroles, esto le debe haber conferido una mayor solubilidad al polímero.

5.2.4. Síntesis y caracterización electroquímica de polímeros mediante la polimerización de monómeros derivados del 2,2'-bipirrol (Ruta D).

5.2.4.1. *Introducción a la síntesis de polímeros electroquímica*

La síntesis electroquímica de polímeros permite la obtención de films electrodepositados sobre láminas metálicas o sobre compuestos conductores, como podrían ser el paladio o el ITO respectivamente.³⁹⁻⁴¹

Actualmente la polimerización electroquímica se basa en el uso de un dispositivo de tres electrodos, el electrodo de trabajo, el auxiliar y el de referencia. El electrodo de trabajo, que hace contacto con el analito, debe aplicar el potencial deseado de una manera controlada y facilitar la transferencia de electrones desde y hacia el analito. Un segundo electrodo actúa como la otra semicelda, debe tener un potencial conocido con el que medir el potencial del electrodo de trabajo, además, se deben equilibrar los electrones añadidos o eliminados por el electrodo de trabajo. Si bien esta es una configuración viable, tiene una gran deficiencia: es extremadamente difícil para un electrodo mantener un potencial constante mientras pasa la corriente para hacer frente a los eventos redox del electrodo de trabajo. Para resolver este problema, el papel de proveedor de electrones y el de potencial de referencia se ha dividido entre dos electrodos separados. El electrodo de referencia es una semicelda con un potencial de reducción conocido. Su única función es actuar como referencia en la medición y controlar el potencial de los electrodos de trabajo y en ningún momento pasa corriente alguna. El electrodo auxiliar pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo. Para lograr esta corriente, el auxiliar a menudo oscila a los potenciales extremos en los bordes de la ventana de disolvente, donde se oxida o reduce el solvente o electrolito de apoyo. Estos electrodos, el de trabajo, el de referencia, y el auxiliar constituyen el sistema de tres electrodos (Figura 5-37).⁴²

El electrodo de trabajo actúa como sustrato para la electro-deposición del polímero. Es necesario que en el momento que se deposita el polímero por un proceso oxidativo, no se produzca la oxidación del electrodo. Por esta razón se utilizan electrodos inertes de Pt, Au, sustratos de SnO₂, ITO y también sustratos de acero inoxidable. El electrodo auxiliar es una hoja metálica normalmente de Pt, Au o incluso de Ni. El electrodo de referencia suele ser un electrodo de calomelanos saturado (SCE) o Ag/AgCl entre otros.⁴³

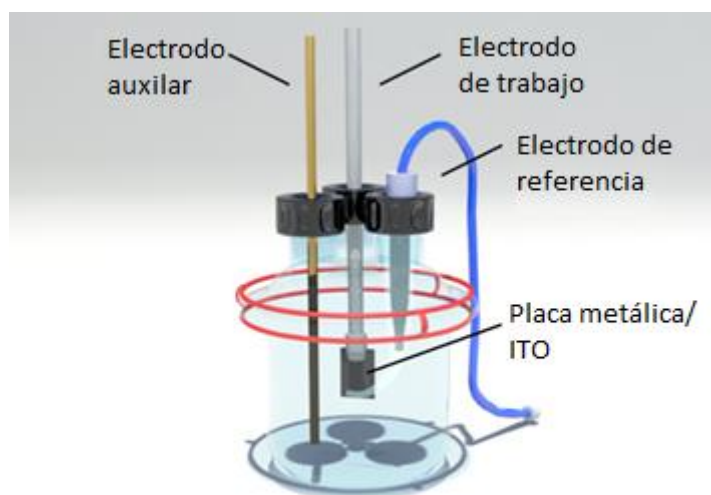


Figura 5-37: Celda electroquímica con sistema de 3 electrodos.

La polimerización electroquímica se basa en el paso de una corriente a través de una solución del analito de modo que se consigue la electrodeposición del polímero en el electrodo positivo de trabajo o ánodo. Los monómeros que se sitúan alrededor del electrodo de trabajo forman cationes radicalarios que reaccionan con otros monómeros dando lugar a cadenas insolubles del polímero que se depositan en la superficie del electrodo. Para obtener una correcta deposición del polímero, se deben tener en cuenta las siguientes variables: ⁴³

- El tiempo y temperatura de deposición
- El disolvente en el que realizar la polimerización y su contenido en agua
- El electrolito
- El sistema de electrodos usado
- La carga de deposición que se aplicará al sistema

Todos estos parámetros afectan a la morfología del film obtenido de polímero y también a sus propiedades mecánicas y eléctricas que dictaminarán la utilidad o no del material.

Una de las diferencias más importantes entre la polimerización química y la electroquímica en la síntesis de polímeros conjugados, es el grosor del film obtenido. La polimerización electroquímica permite la obtención de grosores alrededor de los 20 nm.

5.2.4.2. Síntesis de monómeros para síntesis electroquímica

Para la síntesis mediante una celda electroquímica son necesarios monómeros de polímero que sean oxidables a un potencial dentro de la ventana de trabajo del disolvente. En éste caso los monómeros usados anteriormente presentan buena solubilidad en DCM o CHCl_3 (Figura 5-38).

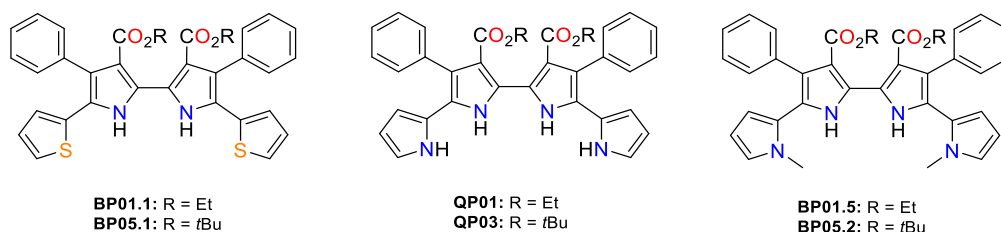


Figura 5-38: Monómeros BP01.1, QP01, BP01.5, BP05.1, QP03 y BP05.2.

En la polimerización electroquímica se obtiene el polímero depositado en el electrodo de trabajo, de modo que se puede medir su conductividad posteriormente sobre el electrodo. Aunque la solubilidad del polímero no sea un factor limitante para el estudio de los polímeros obtenidos por síntesis electroquímica, se desarrollan los nuevos monómeros **BP01.7** y **BP05.3** con cadena hexílica en el tiofeno con el fin de incrementar la solubilidad del polímero y así poder aumentar el tamaño de la cadena polimérica depositada en el electrodo (Figura 5-39).

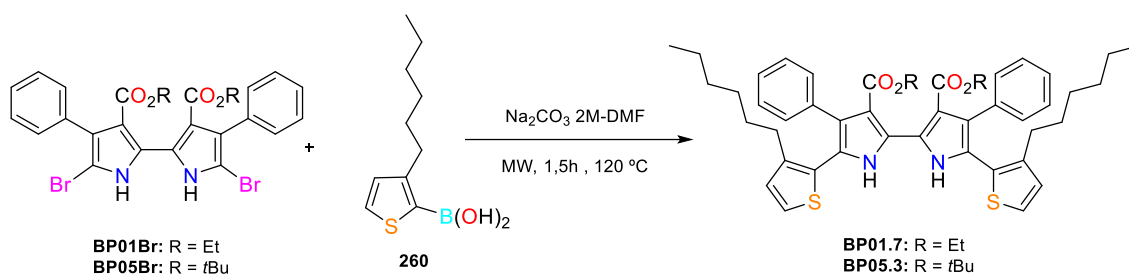
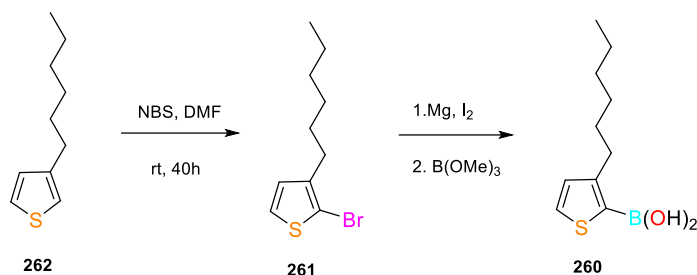


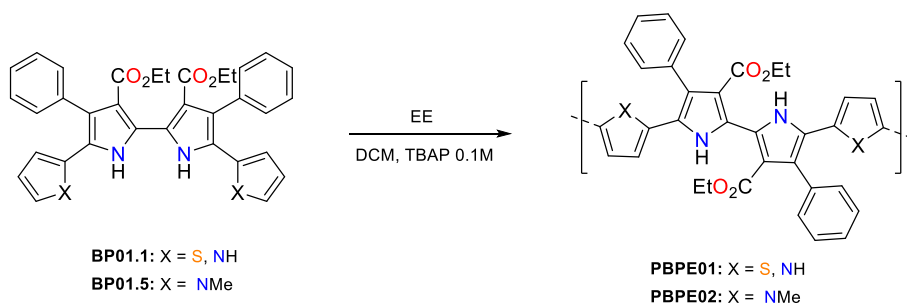
Figura 5-39: Síntesis de BP01.7 y BP05.3.

La síntesis del derivado borónico del 2-hexiltiofeno **260** consiste en la formación del magnesiano de Grignard del derivado bromado del 2-hexiltiofeno (**261**), que a su vez se forma al bromar con NBS el 2-hexiltiofeno (**262**) (Figura 5-40).^{12,44}

Figura 5-40: Síntesis del derivado borónico **260**.

5.2.4.3. Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica se realiza en una celda de cristal de 20 ml con tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de platino, y el de referencia una electrodo saturado de $\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$ 0,01 M. Se utiliza como disolvente DCM desgasificado para excluir el O_2 del medio. El DCM permite trabajar en una ventana de potencial de -2,7 a 3,5 V.⁴⁵ La concentración del monómero en la disolución de trabajo fue de 5 mM y el electrolito de soporte TBAP 0,1 M.

Figura 5-41: Polimerización electroquímica de los monómeros **BP01.1** y **BP01.5**.

A continuación se presentan los resultados preliminares que se han obtenido de la polimerización electroquímica de los monómeros **BP01.1** y **BP01.5** en el GEMAT en colaboración con Robert Texidó y el Dr. Salvador Borrós (Figura 5-41). Para el monómero **BP01.1** se realizan hasta 10 vueltas en un potencial comprendido entre -2 a 2 V (Figura 5-42). Como se puede observar en los 3 primeros ciclos se ve la desaparición de varias ondas de potencial presentes entre 0 y 1,5 V. Este fenómeno es indicativo de que el producto debe de presentar diversos estados de oxidación que desaparecen al aplicar más barridos de potencial. Debe de realizarse un estudio más exhaustivo sobre este monómero para determinar el potencial exacto de polimerización con el que obtener un valor de conductividad máximo. En ambos casos se observa la formación de un polímero precipitado de color negro en la electrodo de trabajo.

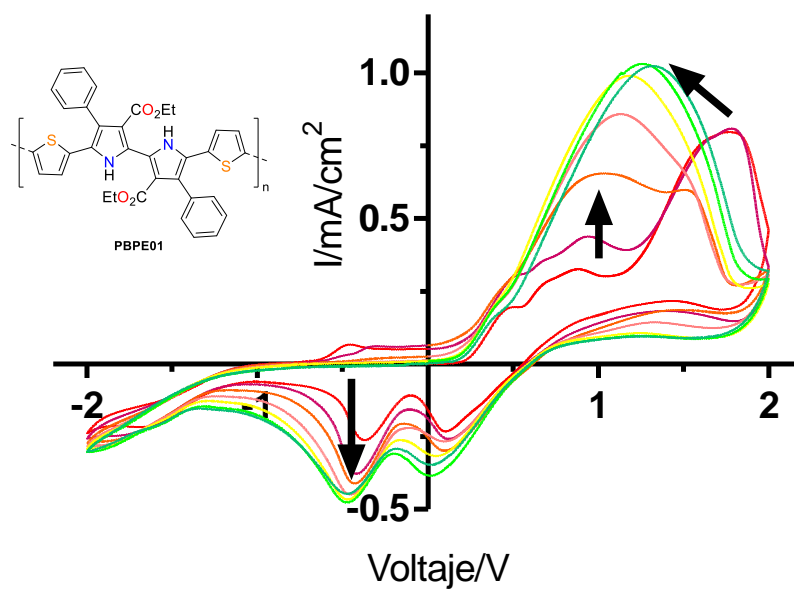


Figura 5-42: CV para la polimerización de **BP01.1**, para formar **PBPE01**.

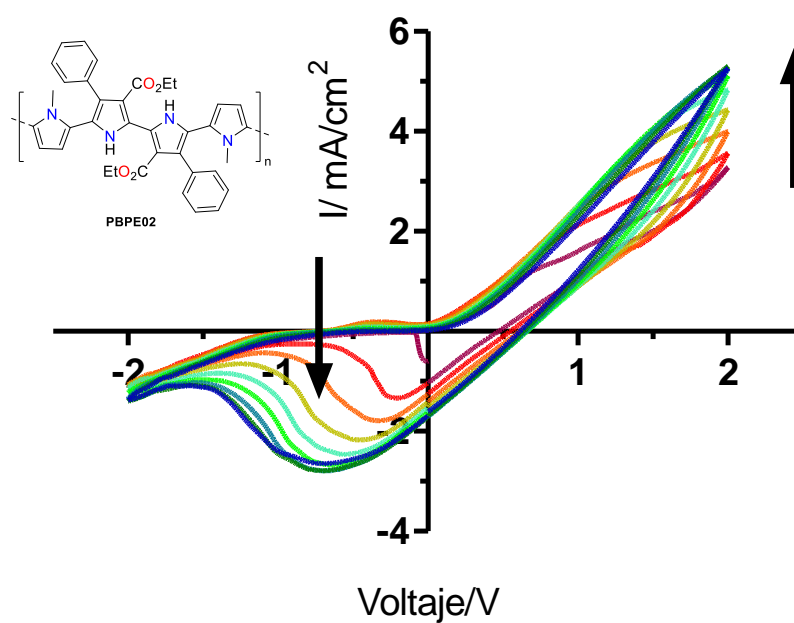


Figura 5-43: CV para la polimerización de **BP01.5**, para formar **PBPE02**.

En el caso del monómero **BP01.5** (Figura 5-43), éste polimeriza a un potencial más bajo, pues la presencia de otro pirrol en la posición 5,5' en vez de un tiofeno le confiere un potencial de

oxidación inferior. La electropolimerización del compuesto **BP01.5** no muestra la presencia de varios potenciales de oxidación que desaparezcan al oxidarse. Al igual que en el monómero **BP01.1**, se observa la formación de un film negro en la placa de platino.



Figura 5-44: Films obtenidos del polímero **PBPE01** (izquierda) y **PBPE02** (derecha).

Para medir la conductividad de los films obtenidos se despega el film polimérico de la superficie de platino con una cinta adhesiva (Figura 5-44) y se mide posteriormente sobre el film, suponiendo un espesor de film de 1 μm . Se obtienen unos valores de conductividad de $5 \cdot 10^{-1}$ S/m para el **PBPE01** y de $5 \cdot 10^{-2}$ S/m para el **PBPE02**. Si se comparan estos valores en una escala de conductividades se puede observar que se encuentran en el rango de semiconductores, con valores similares a los obtenidos para mezclas impresas de PSS:polianilina (10^{-2} S/m), pero aún por debajo del PEDOT:PSS (10^5 S/m) (Figura 5-45).

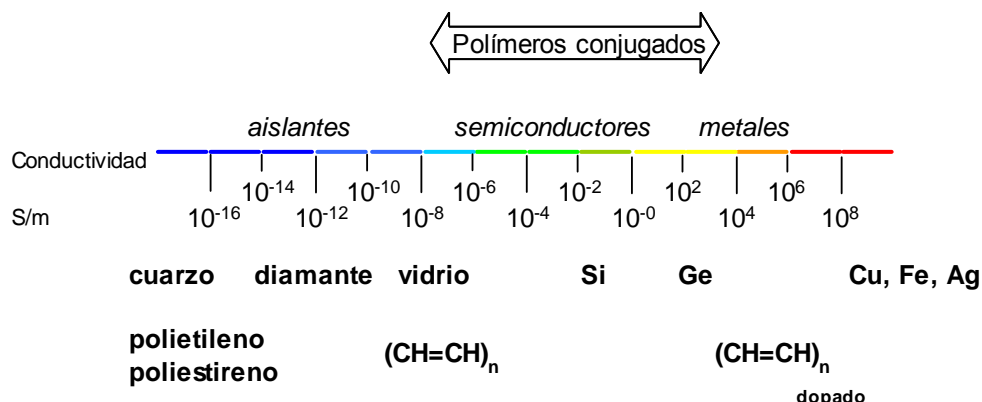


Figura 5-45: Escala de conductividad.

El dopado con I_2 del polímero **PBPE01** (**PBPE01d**) muestra un aumento de dos órdenes de magnitud en su conductividad ($\sigma = 5 \cdot 10^0$ S/m (I_2)).

5.3. Polímeros del 2,2'-bipirrol como sensores de fluoruro

5.3.1. Introducción a los sensores poliméricos

La detección de anión fluoruro tiene interés en el campo de la medicina y de la seguridad medioambiental, como marcador de gases nerviosos y para el refinamiento de uranio. Como resultado de este creciente interés se necesitan nuevos sistemas selectivos y sensibles para la detección de fluoruros.⁴⁶⁻⁴⁹

Los pirroles son elementos constituyentes de un gran número de productos que se utilizan en el campo de los sensores de aniones, como por ejemplo el uso de ciclo[n]pirroles o de porfirinas expandidas para la detección de aniones como el anión sulfato, el cloruro o incluso el catión uranilo.⁵⁰⁻⁵² El uso de polímeros de 2,2'-bipirroles para la detección de aniones se presenta como una aplicación potencial de estos productos.

El uso de polímeros conjugados para la detección de aniones es ampliamente estudiado y descrito en la literatura con multitud de ejemplos que presentan selectividad por diferentes aniones. La unión de un anión a un polímero genera una perturbación que es transportada a través de la cadena polimérica y que puede generar un cambio en las propiedades del polímero, desde un cambio de color en el visible o un cambio de la longitud de onda de emisión si éste es fluorescente.

5.3.2. Estudio del comportamiento de polímeros bipirrícos frente a fluoruro

Se realiza una prueba para todos los polímeros obtenidos en éste capítulo, para determinar si estos podrían utilizarse como sensores aniónicos, más concretamente como sensores de fluoruro. Para ello, se les añade exactamente la misma cantidad de fluoruro y se estudia cómo afecta al cambio en su fluorescencia. De cada familia se escoge uno o dos polímeros en función de los cambios observados.

Todos los polímeros presentan una disminución en la fluorescencia al añadir fluoruro y además también se observa un cambio de color. La mayoría de polímeros tienen un color naranja-amarillo que pasa a un color rosa-rojo. En la tabla siguiente se presenta la lista final de candidatos y las razones por las cuales se han escogido para realizar las pruebas finales (Tabla 5-9).

Tabla 5-9: Polímeros escogidos para las valoraciones con fluoruro.

Polímero	Absorción	Fluorescencia
PBP01a	Se observa un cambio de amarillo a rosa	Se observa un decrecimiento en la fluorescencia original
PBPT03	Se observa un cambio de amarillo-naranja a rojo	Se observa un decrecimiento en la fluorescencia original
PBPT02	Se observa un cambio de rojo a verde	Fluorescencia prácticamente no apreciable
PBPO04	Se observa un cambio de rojo-marrón a verde	Se observa un decrecimiento en la fluorescencia original

Los polímeros **PBP01-4a-b** presentan un comportamiento similar, de modo que solo se escoge el **PBP01a**. Los polímeros que presentan la quinoxalina (**PBPT01**) y el benzotiadiazol (**PBPT02**) presentan un comportamiento parecido, se observa más el cambio en el visible que en su fluorescencia, pero se escoge el **PBPT02** por facilidad sintética. Por otro lado, los derivados con el carbazol (**PBPT04**), el fluoreno (**PBPT05**) y el etilendioxitiofeno (**PBPT03**) presentan un comportamiento parecido a los polímeros **PBP01-4a-b**, sin embargo se escoge el **PBPT03** para observar si al tener una estructura diferente generaría cambios en la unión con el anión fluoruro. Por último se escoge el **PBPO04** por ser el único que presenta una estructura puramente polipirrólica y por tener un decrecimiento de la fluorescencia más rápido que los otros polímeros.

5.3.3. Determinación de la selectividad aniónica de los polímeros

Se procede a determinar la selectividad de los polímeros frente al anión fluoruro. Para ello, a una misma concentración de polímero se añaden diferentes aniones (H_2PO_4^- , NO_3^- , I^- , Cl^- y F^-) y se observan en el visible y su fluorescencia a 366 nm.

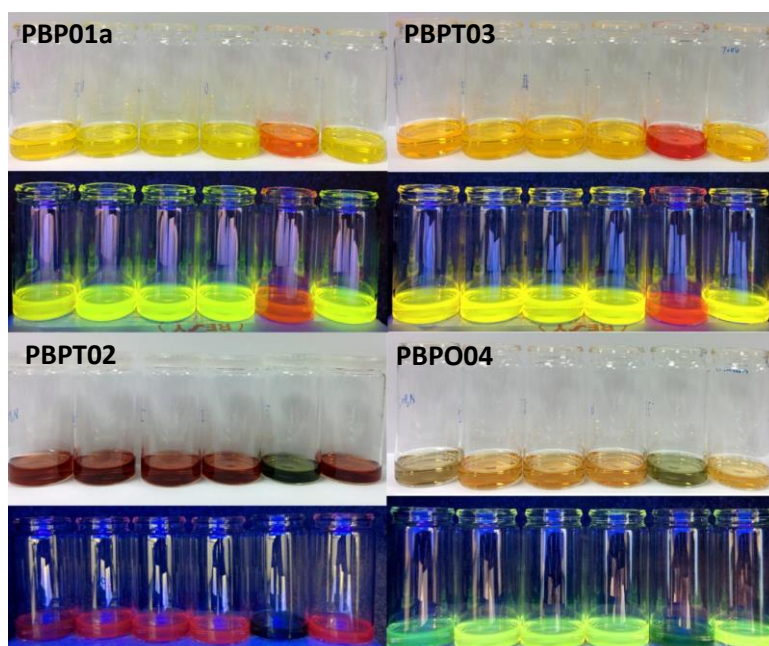


Figura 5-46: Polímeros **PBP01a**, **PBPT02**, **PBPT03** y **PBPO04** con aniones H_2PO_4^- , NO_3^- , I^- , Cl^- , F^- y sin anión, con luz visible y a 366 nm.

Como se puede observar en la Figura 5-46, todos los polímeros presentan una elevada selectividad por el anión fluoruro a excepción del **PBPO04**, que parece que también muestra cambios en su absorción y fluorescencia al añadir el anión H_2PO_4^- .

El uso de polímeros conjugados en la determinación de aniones se debe en parte a que se tiene una maximización de la señal en comparación con los monómeros del polímero. A continuación se presenta la Figura 5-47 con los monómeros **BP01.1** y **BP01.5**, dónde se observa que no hay un cambio aparente respecto a los polímeros con la adición de aniones. Se puede observar una ligera disminución de la fluorescencia del **BP01.5** con la adición de F^- a 366 nm, pero no se aprecia a simple vista.

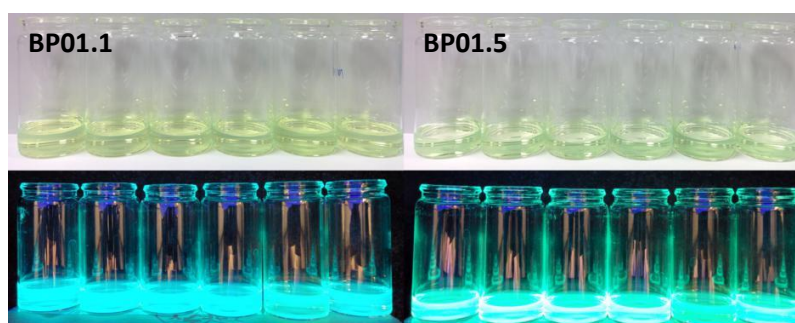


Figura 5-47: Monómeros **BP01.1** y **BP01.5** con aniones H_2PO_4^- , NO_3^- , I^- , Cl^- , F^- y sin anión, con luz visible y a 366 nm.

5.3.4. Valoraciones con fluoruro

Se han realizado las valoraciones para el polímero **PBO04** por ser éste el que presenta un mayor cambio de su fluorescencia al añadir el anión fluoruro. Para ello se estudia el decrecimiento de la fluorescencia y el cambio del espectro UV-Vis.

5.3.4.1. Polímero **PBO04** vs. monómero **BP01.5**

El polímero **PBO04** tiene una cadena polipirrólica (Figura 5-48). En las pruebas preliminares de los polímeros para determinar cuales se iban a estudiar, se observó que **PBO04** tenía un decrecimiento de la fluorescencia más rápido que los otros. Por otro lado, las pruebas preliminares de polímeros también mostraron que no era selectivo de fluoruro y que también generaba un cambio de color al añadir el anión hidrogeno fosfato.

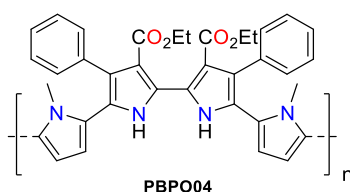


Figura 5-48: Polímero **PBO04**.

En éste caso, la valoración con fluoruros no genera un cambio muy notable en el espectro de absorción UV-Vis (Figura 5-50), mientras que si se observa un gran decrecimiento de la fluorescencia (Figura 5-51). También se observa que el espectro de absorción cambia más rápido que el decaimiento de la fluorescencia. Este fenómeno ha sido ya descrito en la literatura,⁵³ por el cual en primer lugar se tiene la formación de un complejo estequiométrico a través de enlaces de hidrógeno. El segundo paso es la desprotonación del polímero y la formación de un complejo HF_2^- (Figura 5-49). De modo que la fluorescencia decae a una concentración más elevada en la que se genera el cambio en el espectro de absorción UV-Vis.

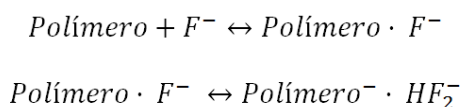


Figura 5-49: Equilibrio polímero con F^- .

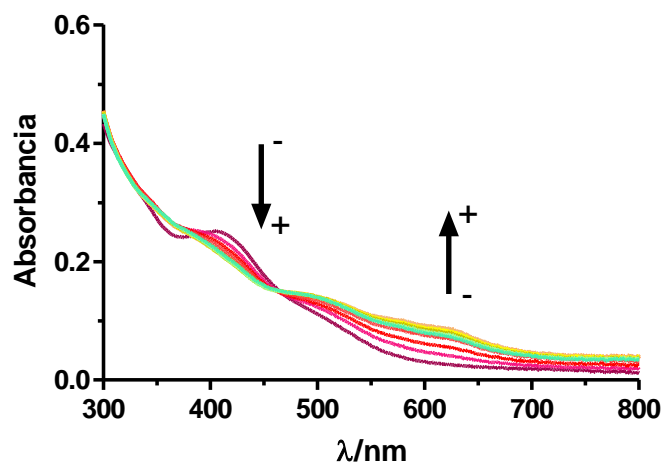


Figura 5-50: Cambio de la absorción del polímero **PBPO04** ($[P] = 0,0125$ mg/ml) al añadir Bu_4NF ($[F^-] = 0-0,0001M$).

El espectro de fluorescencia se obtuvo por excitación en el punto isobéstico a 396 nm. Como se puede observar en el espectro de fluorescencia, el decaimiento es muy rápido hasta que llega a un valor en el que se estabiliza (Figura 5-51 y Figura 5-52). En ese punto, si se continua añadiendo Bu_4NF se observaría un desplazamiento batocrómico del máximo de fluorescencia, posiblemente debido a la emisión de una nueva sustancia (no se muestra en la Figura 5-51).

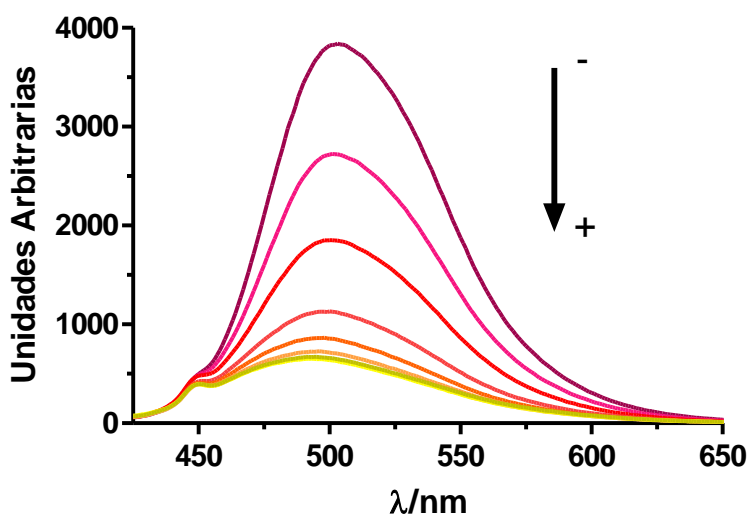


Figura 5-51: Cambio de la fluorescencia del polímero **PBPO04** ($[P] = 0,0019$ mg/ml) al añadir Bu_4NF ($[F^-] = 0-0,0001$ M).

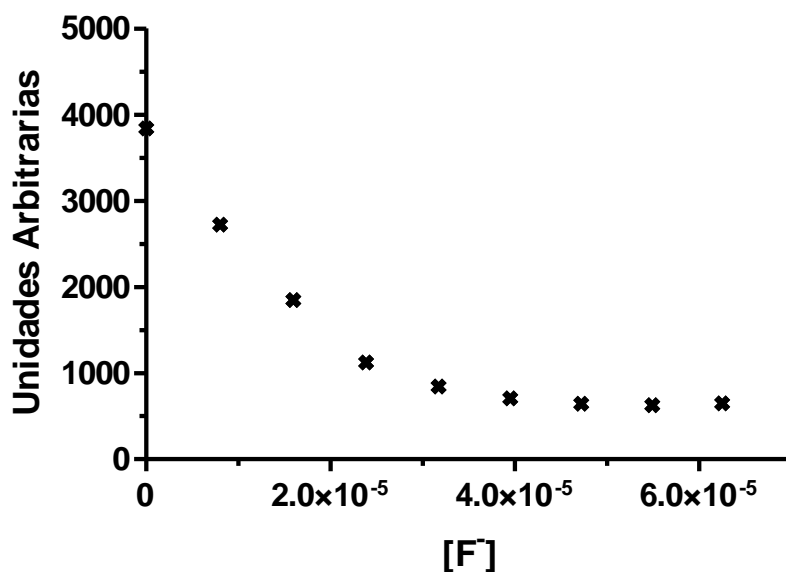


Figura 5-52: Variación de la fluorescencia del polímero **PBPO04** ($[P] = 0,0019$ mg/ml) en el punto isobéptico a 396 nm en función del Bu_4NF añadido.

A continuación, se compara el comportamiento de **PBPO04** con el del monómero **BP01.5**. El espectro de absorción de **BP01.5** no muestra cambios aparentes al añadir la misma cantidad de Bu_4NF que en el polímero **PBPO04** (Figura 5-53), mientras que en la fluorescencia se observa un decrecimiento del 40% frente al 85% obtenido con el polímero **PBPO04** (Figura 5-54).

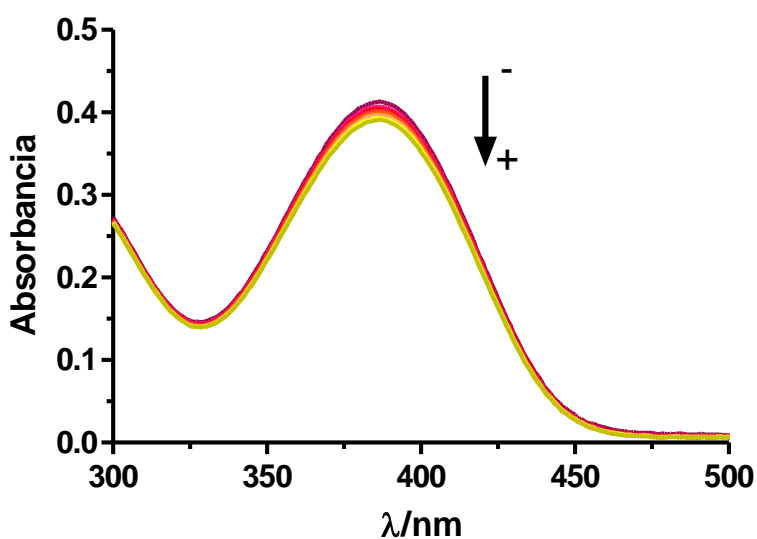


Figura 5-53: Cambio de la absorción del monómero **BP01.5** ($[M] = 0,0137$ mg/ml) al añadir Bu_4NF ($[F] = 0-0,0001\text{M}$).

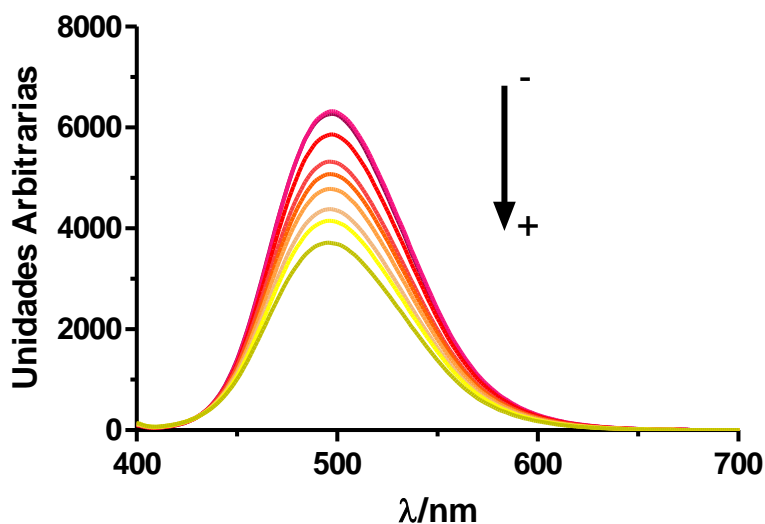


Figura 5-54: Cambio de la fluorescencia del monómero **BP01.5** ($[M] = 0,0021 \text{ mg/ml}$) al añadir Bu_4NF ($[F^-] = 0-0,0001 \text{ M}$).

5.3.4.2. Cálculo de las constantes de decaimiento del **PBPO04** y **BP01.5**

Para poder comparar la desactivación de la fluorescencia entre el polímero y el monómero se calcula la constante asociada al decaimiento. Normalmente se aplica la ecuación de Stern-Volmer para decaimientos en la fluorescencia ($x = [F^-]$, $y = I_0/I$, Figura 5-55, Figura 5-56).

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{DEC} \cdot [F^-]$$

Figura 5-55: Ecuación de Stern-Volmer.

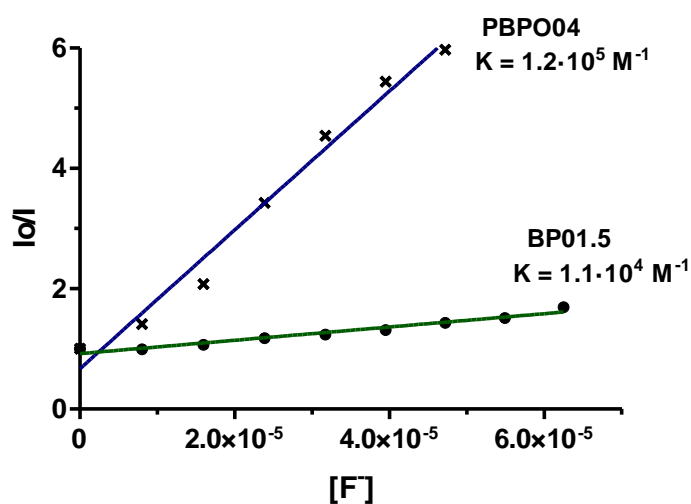


Figura 5-56: Gráfico de Stern-Volmer para el polímero **PBPO04** y el monómero **BP01.5**.

La constante de decaimiento obtenida para el polímero **PBPO04** tiene un valor de $K_{DEC}=1,2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ frente a la del monómero **BP01.5** con un valor de $K_{DEC}=1,1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. Se tiene un incremento de un orden de magnitud en la detección del anión fluoruro por parte del polímero **PBPO04** en comparación con el monómero **BP01.5**.

El polímero **PBPO04** tiene un peso molecular de $2600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, éste equivale a una cadena de polímero que contiene entre 4 y 5 unidades del monómero **BP01.5** ($584,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). La cadena polimérica de **PBPO04** no es de un tamaño muy elevado, si se pudiese aumentar la cadena polimérica mediante la inserción de cadenas solubilizantes al cuerpo del bipirrol, seguramente se tendría un polímero de tamaño mayor que tendría una mayor afinidad para el fluoruro, y por tanto una mayor sensibilidad.

5.4. Trabajos futuros

Con el fin de mejorar la solubilidad y aumentar el tamaño las cadenas poliméricas se propone el uso del bipirrol con presencia de cadenas alquílicas en la posición *para* de los grupos fenilos presentes en la posición 4,4' del 2,2'-bipirrol (**BP03**). Del mismo modo, en la ruta **B** dónde se ha usado el derivado **BP01.1**, se podría usar el producto **BP01.7** con cadenas hexílicas en la posición β del tiofeno, e incluso formar un derivado mixto entre el bipirrol **BP03** y **BP01.7** con 4 cadenas solubilizantes por monómero (Figura 5-57).

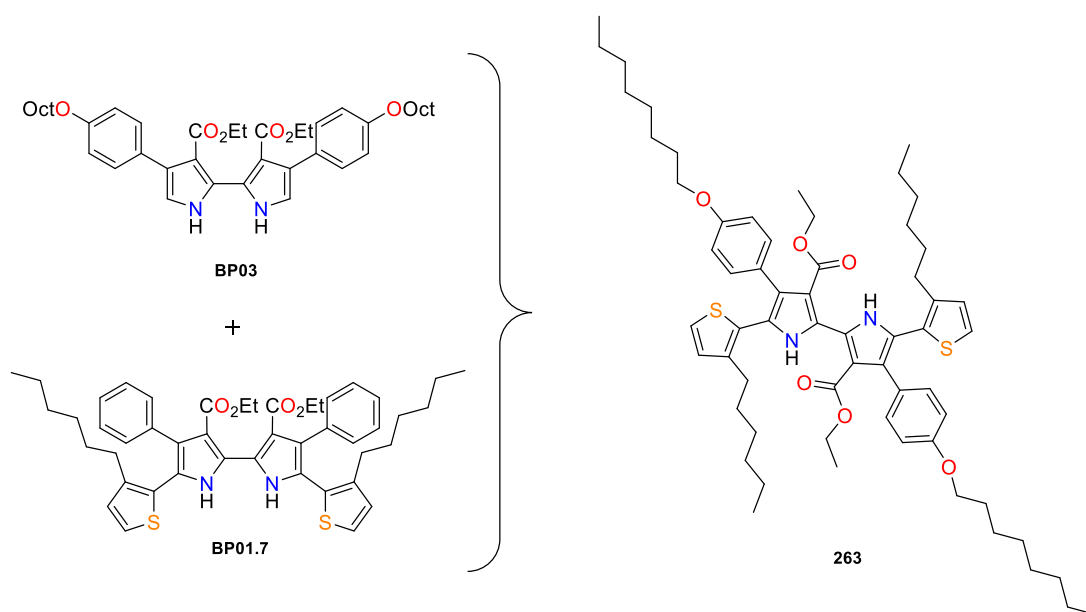


Figura 5-57: Bipirrol **BP03**, oligómero **BP01.7** y propuesta de oligómero de bipirrol **263**.

Por otra parte, algunos de los polímeros copolimerizados con grupos aceptores presentan una E_g de prácticamente 2 eV, un valor requerido para polímeros donores en celdas solares.⁵⁴⁻⁵⁷ Estos productos parecen buenos candidatos para la formación de celdas solares, de modo que deberían ser probados para determinar su comportamiento como polímeros donores.

5.5. Bibliografía

- (1) Anguera, G.; Sánchez-García, D. *Afinidad* **2014**, *71*, 251–262.
- (2) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (3) A.F., D.; Bargon, J. In *Handbook of conducting Polymers*; Dekker, M., Ed.; New York, 1986; pp. 81–115.
- (4) Thomas, S. W. I.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *ChemInform* **2007**, *38*.
- (5) Cheng, Y.; Yang, S. H.; Hsu, C. S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868–5923.
- (6) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711–738.
- (7) Vasilyeva, S. V.; Unur, E.; Walczak, R. M.; Donoghue, E. P.; Rinzler, A. G.; Reynolds, J. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2288–2297.
- (8) Facchetti, A. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733–758.
- (9) Moliton, A.; Hiorns, R. C. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1397–1412.
- (10) Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *61*, 173–191.
- (11) Sotzing, G. A.; Lee, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7281–7286.
- (12) Li, Y.; Vamvounis, G.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6900–6906.
- (13) Wei, Y.; Chan, C. C.; Tian, J.; Jang, G. W.; Hsueh, K. F. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 888–897.
- (14) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792–7799.
- (15) Cervini, R.; Holmes, A.; Moratti, S.; Köhler, A.; Friend, R. *Synth. Met.* **1996**, *76*, 169–171.
- (16) Materials, H. T. *Handbook of Thiophene-Based Materials*; Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2009.
- (17) Nadeau, J. M.; Swager, T. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7141–7146.
- (18) Nguyen, H. Q.; Rainbolt, E. A.; Sista, P.; Stefan, M. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 425–430.
- (19) Bao, Y.; Wang, H.; Li, Q.; Liu, B.; Li, Q.; Bai, W.; Jin, B.; Bai, R. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3394–3401.

- (20) Steckler, T. T.; Abboud, K. a.; Craps, M.; Rinzler, A. G.; Reynolds, J. R. *Chem. Commun.* **2007**, 4, 4904–4906.
- (21) Guo, X.; Quinn, J.; Chen, Z.; Usta, H.; Zheng, Y.; Xia, Y.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; Marks, T. J.; Facchetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1986–1996.
- (22) Beaujuge, P. M.; Pisula, W.; Tsao, H. N.; Ellinger, S.; Müllen, K.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7514–7515.
- (23) Horie, M.; Kettle, J.; Yu, C. Y.; Majewski, L. a.; Chang, S. W.; Kirkpatrick, J.; Tuladhar, S. M.; Nelson, J.; Saunders, B. R.; Turner, M. L. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 381.
- (24) Edder, C.; Armstrong, P. B.; Prado, K. B.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2006**, 1965–1967.
- (25) Schulz, G. L.; Mastalerz, M.; Ma, C.-Q.; Wienk, M.; Janssen, R.; Bäuerle, P. *Macromolecules* **2013**, 46, 2141–2151.
- (26) Baycan Koyuncu, F.; Sefer, E.; Koyuncu, S.; Ozdemir, E. *Polymer (Guildf)*. **2011**, 52, 5772–5779.
- (27) Mishra, S. P.; Palai, A. K.; Patri, M. *Synth. Met.* **2010**, 160, 2422–2429.
- (28) Celebi, S.; Balan, A.; Epik, B.; Baran, D.; Toppare, L. *Org. Electron.* **2009**, 10, 631–636.
- (29) Brezoi, D. *J. Sci. Arts* **2010**, 1, 53–58.
- (30) Hansen, G. H.; Henriksen, R. M.; Kamounah, F. S.; Lund, T.; Hammerich, O. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 4936–4955.
- (31) Lee, T. H.; Wu, K. Y.; Lin, T. Y.; Wu, J. S.; Wang, C. L.; Hsu, C. S. *Macromolecules* **2013**, 46, 7687–7695.
- (32) Patel, D. G.; Feng, F.; Ohnishi, Y. Y.; Abboud, K. a.; Hirata, S.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2599–2612.
- (33) Kenning, D. D.; Mitchell, K. a.; Calhoun, T. R.; Funfar, M. R.; Sattler, D. J.; Rasmussen, S. C. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9073–9076.
- (34) Xu, Y. X.; Zhan, T.; Zhao, X.; Fang, Q.; Jiang, X. K.; Li, Z. T. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1524–1526.
- (35) Chen, L.; Li, X.; Ying, W.; Zhang, X.; Guo, F.; Li, J.; Hua, J. *European J. Org. Chem.* **2013**, 2013, 1770–1780.
- (36) Yue, W.; Zhao, Y.; Tian, H.; Song, D.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Macromolecules* **2009**, 42, 6510–6518.

- (37) Li, D.; Zhao, B.; LaVoie, E. J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2802–2805.
- (38) Maier, S. K.; Jester, S. S.; Müller, U.; Müller, W. M.; Höger, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11023–11025.
- (39) Hrehorova, E.; Wood, L. *NIP Digit. Fabr. Conf.* **2005**, 197–202.
- (40) Pickup, P. G.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2294–2299.
- (41) Gurunathan, K.; Murugan, A. V.; Marimuthu, R.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P. *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *61*, 173–191.
- (42) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*; 2004; Vol. 398.
- (43) Allen, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, fundamental and applications*; Wiley&sons, J., Ed.; 2nd Editio.; New York, 2001.
- (44) Bäuerle, P.; Pfau, F.; Schlupp, H.; Würthner, F.; Gaudl, K. U.; Caro, M. B.; Fischer, P. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 489.
- (45) Peng, T.; Yang, Y.; Liu, Y.; Ma, D.; Hou, Z.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3150–3152.
- (46) Yang, C. Optical and fluorescent properties of thiophene-based conugated polymers, Simon Fraser University, 2000.
- (47) Wu, C. Y.; Chen, M. S.; Lin, C. A.; Lin, S. C.; Sun, S. S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2263–2269.
- (48) Chu, Q.; Medvetz, D. A.; Pang, Y. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6421–6429.
- (49) Lenormand, H.; Goddard, J.; Fensterbank, L. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 748–751.
- (50) Seidel, D.; Lynch, V.; Sessler, J. L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 1422–1425.
- (51) Köhler, T.; Seidel, D.; Lynch, V.; Arp, F. O.; Ou, Z.; Kadish, K. M.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6872–6873.
- (52) Sessler, J. L.; Seidel, D.; Vivian, A. E.; Lynch, V.; Scott, B. L.; Webster Keogh, D. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 591–594.
- (53) Yang, Z.; Zhang, K.; Gong, F.; Li, S.; Chen, J.; Ma, J. S.; Sobenina, L. N.; Mikhaleva, A. I.; Yang, G.; Trofimov, B. a. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 46–52.
- (54) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.
- (55) Lund, J.; Larsen, T. *Polymer solar cells*; 2006.

- (56) Sergawie, A.; Admassie, S.; Mammo, W.; Yohannes, T.; Solomon, T. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2007**, *21*, 405–417.
- (57) Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 531–582.

6. Experimental part

6. **Experimental part**

6.1. **Instrumentation**

Infrared Spectra (IR) was recorded in a Nicolet iS10 FTIR spectrometer with Smart iTr of the Organic Chemistry department at IQS, by Mrs. Núria Ruiz, under the leadership of Dr. Xavier Batllori. Values are reported in wave numbers (cm^{-1}). The notation used is: KBr (potassium bromide plates) and film (evaporated film from chloroform).

Nuclear Magnetic Resonance spectra (^1H -NMR and ^{13}C -NMR) were recorded on a Varian 400-NMR spectrometer with frequency generators for ranges ^1H - ^{19}F and ^{15}N - ^{31}P , temperature control system, automatic tuning probe and sample introduction robot 50 positions (^1H -NMR at 400 MHz and ^{13}C -NMR at 100.6 MHz) in the Organic Chemistry department at IQS under leadership of Dr. X. Batllori. Chemical shifts are reported in part per million (ppm) on the δ scale, and are referenced to tetramethylsilane (TMS) or 3-(trimethylsilyl)propionic acid- d_4 sodium salt (TSPNa) in ^1H -NMR spectra and to solvent signal of CDCl_3 (77.0), $\text{DMSO}-\text{d}_6$ (39.5), $\text{TFA}-\text{d}$ (116.6), $\text{methanol}-\text{d}_4$ (49.0), $\text{acetone}-\text{d}_6$ (29.8) in ^{13}C -NMR spectra. Coupling constants are reported in Hertz (Hz). Spectral splitting patterns are designed as: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), dd (doublet of doublets), ddd (doublet of doublet of doublets), m (complex multiplet) and brs (broad signal).

Mass Spectrometry (MS) was conducted on an Agilent Technologies 5975 mass spectrometer operating in electron ionisation (EI) mode at 70 eV and at 4kV accelerating potential or on a VG AutoSpec (Micromass Instruments) TrioSector EBE spectrometer operating in Fast Atom Bombardment (FAB) mode or on a Biotoff II (Bruker) in Electrospray ionization (ESI) mode with a Time Of Flight (TOF) detector at Unidade de Espectrometria de Masas (Universidad de Santiago de Compostela) under the leadership of Dr. Esteban Gutiérrez, and on an Agilent Technologies 5975 spectrometer at Organic Chemistry department at IQS under the leadership of Dr. Xavier Batllori by Mrs. Núria Ruiz.

High Resolution Mass Spectrometry (HRMS) was conducted on a VG AutoSpec (Micromass Instruments) TrioSector EBE of high resolution spectrometer operating in FAB or EI mode and on Biotoff II (Bruker) apparatus in ESI-TOF mode at *Servicio de Espectroscopía de Masas (Universidad de Santiago de Compostela)* under the leadership of Dr. Esteban Gutiérrez.

Elemental microanalyses (EA) were obtained in a EuroVector Instruments Euro EA elemental analyzer for determination of elemental microanalyses at Organic Chemistry department at IQS by Mrs. N. Ruiz under the leadership of Dr. X. Batllori.

The melting point (m.p) and **decomposition point (Decom.)** were determined with a Büchi-Tottoli 530 capillary apparatus and are uncorrected.

Microwave irradiation experiments were carried out in an Initiator™ (Biotage) microwave apparatus, operating at a frequency of 2.45 GHz with continuous irradiation power from 0 to 400 W. Reactions were carried out in 5 and 20 mL glass tubes, sealed with aluminum/Teflon crimp tops, which can be exposed up to 250 °C and 20 bar internal pressure. Temperature was measured with an IR sensor on the outer surface of the process vial. After the irradiation period, the reaction vessel was cooled rapidly to 50 °C by air jet cooling.

X-ray diffraction data collections were performed at the Institut Européen de Chimie et Biologie (IECB) X-ray facility on a high flux microfocus Rigaku FRX rotating anode at the copper k_{α} wavelength equipped with a Dectris Pilatus 200K hybrid detector at 123K. The crystals were mounted on cryo-loops after quick soaking on Paratone—N oil from Hampton research and flash-frozen.

GPC/SEC were performed in a HPLC VWR/Hitachi Elite LaChrom with RI detector and a DAD. The column used was a GPC K603 6.0x150 mm (Shodex) with a 0.5 ml/min flux of THF HPLC purity. The samples were prepared by dissolving 1 mg of polymer in 1 ml of THF and posterior filtration through a 0.22 μ m filter.

An **Automatic injector** was used in the formation of cyclopyrroles. The model used was Fisher Scientific 78-9100I, with 25 and 50 ml syringe.

Cyclic voltammetries were carried out in a Radiometer Analytical VoltaLab PST050, using as a working and a counter electrode a platinum wire, and as a reference electrode an Ag/AgNO₃ 0.01 M. The solvent used was degassed DCM. The concentration of the product was 5 Mm and the supporting electrolyte used was TBAP 0.1M.

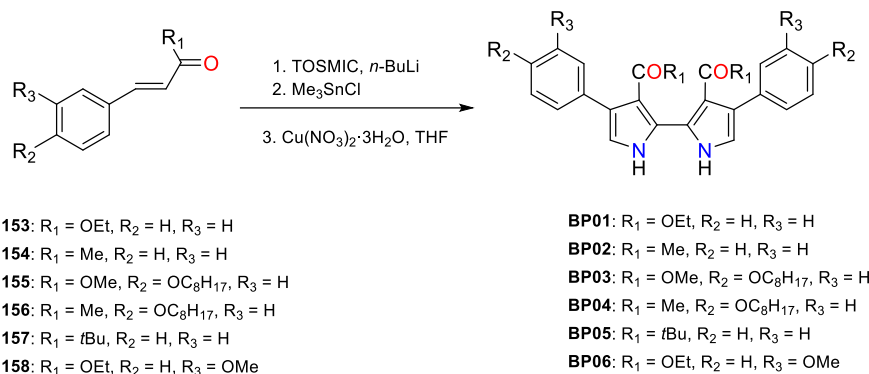
UV-Vis spectra were recorded in a Perkin-Elmer Lambda 2, a Perkin-Elmer lambda 25 and in a Thermo Scientific Evolution 300 UV/vis spectrophotometer, using CHCl₃ as a solvent previously filtered through an alumina column.

Fluorescence excitation spectra were recorded in a Hitachi F2500 and in a Perkin-Elmer LQS45 fluorescence spectrophotometer, using CHCl₃ as a solvent previously filtered through an alumina column.

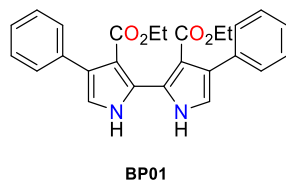
Automatic flash chromatography was done in an Isco Combiflash medium pressure liquid chromatograph with RediSep[®] silica gel columns (35-70 μm).

6.2. Synthesis and Spectroscopy

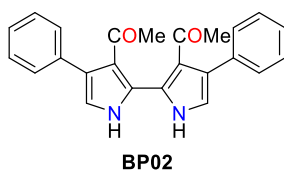
6.2.1. Synthesis of 4,4'-diaryl-2,2'-bipyrroles **BP01** – **BP06**



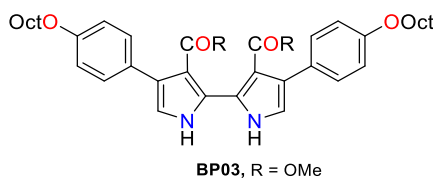
Typical Procedure:¹ *n*-BuLi (1.6 M in hexanes, 10.4 mL, 17 mmol) was added to a solution of TosMIC (1.56 g, 8.0 mmol) in Tetrahydrofuran (THF) (50 mL) at -78 °C. After 5 min of stirring at -78 °C, 16 mL of Me₃SnCl (1 M in THF, 16 mmol) was added dropwise. After another 5 min of stirring at -78 °C, a solution of **153** - **158** (8.0 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise. The temperature of the reaction mixture was allowed to rise to room temperature in 30 min, and stirring was continued overnight. To this solution 1.9 g of Cu(NO₃)₂·3H₂O (8 mmol) were added in a single portion. The mixture was stirred at room temperature for 40 minutes. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in ethyl acetate. The organic layer was washed with 10% ammonia (3 x 50 mL), water (3 x 50 mL) and brine. The solvent was dried over MgSO₄ and the volume of the solution was reduced to 1/3 of the total. The resulting slurry was placed in the fridge overnight and the precipitate was collected by filtration and washed with cold ethyl acetate.



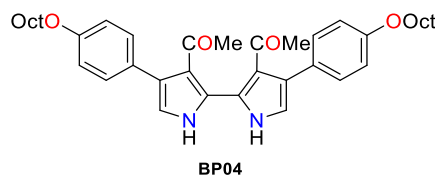
BP01 (42%, pale yellow crystals) ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.42 (br, 2H), 7.35–7.29 (m, 10H), 6.81 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 4.10 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H), 0.94 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 168.6, 136.7, 129.6, 129.5, 128.9, 127.4, 126.2, 117.8, 109.6, 60.7, 13.4. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 362 (1.6 · 10⁴).



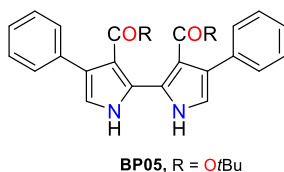
BP02 (50%, yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3431, 3052, 1619, 1495, 1382, 1164, 1129, 898, 761, 702. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.68 (s, 2H), 7.44 – 7.32 (m, 10H), 6.84 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 2.10 (s, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 200.2, 136.6, 129.7, 129.6, 129.2, 128.6, 127.3, 120.8, 118.3, 31.9. Anal. C₂₄H₂₀N₂O₂ Calculated: C78.24 H5.47 N7.60, Found: C78.34 H5.49 N7.57. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 396 (1.4 · 10⁴). m.p: > 250 °C.



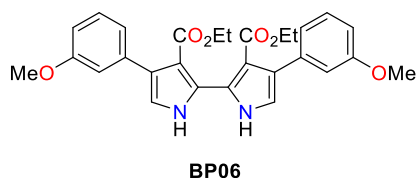
BP03 (26%, pale yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3437, 2957, 1644, 1510, 1440, 1176, 1118, 1018, 832, 800, 680. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.31 (s, 2H), 7.24 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 6.89 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 6.78 (d, *J* = 2.8 Hz, 2H), 3.99 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 3.63 (s, 6H), 1.86 – 1.76 (m, 4H), 1.53 – 1.25 (m, 2H), 0.93 – 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 169.4, 157.9, 130.3, 129.73, 128.8, 128.6, 117.9, 113.8, 109.3, 68.2, 51.6, 31.9, 29.57, 29.5, 29.4, 26.3, 22.83, 14.3. Anal. C₄₀H₅₂N₂O₆ Calculated: C73.14 H7.96 N4.35, Found: C73.45 H7.96 N4.35. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 368 (2.1 · 10⁴). m.p: 122 – 123 °C.



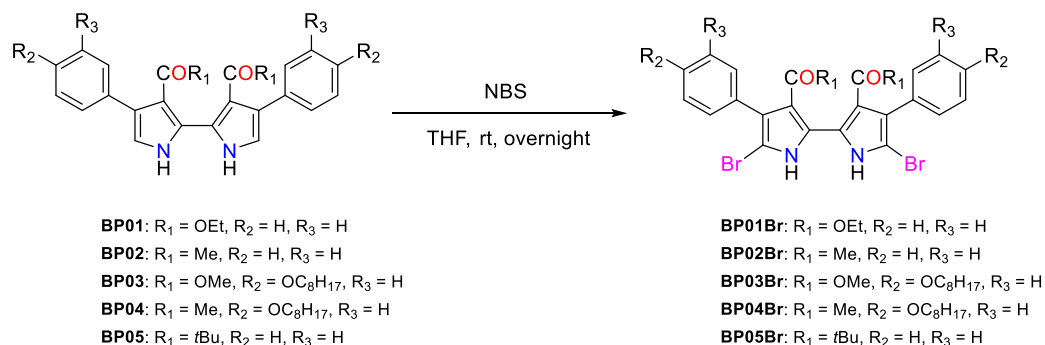
BP04 (30%, pale yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3431, 2924, 2854, 1620, 1510, 1416, 1384, 1282, 1244, 1174, 1020, 836, 781. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.71 (s, 2H), 7.26 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 6.79 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.99 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 2.11 (s, 6H), 1.53 – 1.24 (m, 20H), 0.92 – 0.86 (t, *J* = 6.4 Hz 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 200.8, 158.7, 130.7, 129.4, 129.2, 128.6, 120.7, 118.0, 114.6, 68.3, 31.9, 31.8, 29.5, 29.5, 29.4, 26.2, 22.8, 14.3. Anal. C₄₀H₅₂N₂O₄ Calculated: C76.89 H8.39 N4.48, Found: C76.60 H8.78 N4.24. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 400 (1.5 · 10⁴). m.p: 143 – 144 °C.



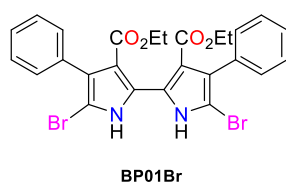
BP05 (44%, pale yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3450, 3080, 2984, 1653, 1495, 1445, 1141, 762, 701. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.28 (brs, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 10H), 6.79 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 1.21 (s, 18H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 168.0, 137.3, 129.5, 129.3, 128.7, 127.5, 126.0, 117.4, 111.3, 81.2, 27.6. Anal. C₃₀H₃₂N₂O₄ Calculated: C74.36 H6.66 N5.78, Found: C74.22 H6.65 N5.71. m.p.: Decomp. 223 °C.



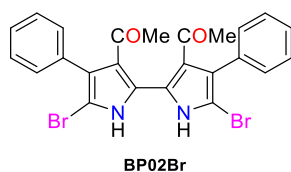
BP06 (35%, pale yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3431, 2983, 2934, 2834, 1657, 1578, 1494, 1416, 1226, 1180, 802, 777, 701. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.38 (s, 2H), 7.28 – 7.23 (m, 2H), 6.96 – 6.88 (m, 4H), 6.87 – 6.83 (m, 2H), 6.82 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 4.11 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 3.83 (s, 6H), 0.96 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 168.6, 159.1, 138.2, 129.7, 128.9, 128.5, 122.3, 118.0, 115.3, 111.9, 109.8, 60.9, 55.4, 55.4, 13.6. Anal. C₂₈H₂₈N₂O₆ Calculated: C68.84 H5.78 N5.73, Found: C68.79 H5.59 N5.75. m.p.: 145 – 146 °C.

6.2.2. Synthesis of dibrominated 4,4'-diaryl-2,2'-bipyrroles **BP01Br-BP05Br**

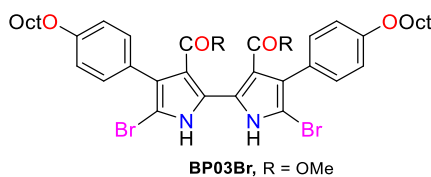
Typical Procedure. **BP01-5** (2.33 mmol) was dissolved in 100 ml of dry THF. Then to the solution was added the *N*-bromosuccinimide (NBS) (0.87 g, 4.90 mmol) and the solution was stirred overnight. The solvent was removed under vacuum and the solid was redissolved in dichloromethane (DCM) and washed with water (3 x 25ml). MgSO₄ was added, the solution was filtered and the solvent was removed under vacuum. The pure product was obtained washing the solid with mixtures of ethyl acetate (AcOEt) and cyclohexane (Cy), to give an analytical pure compound.



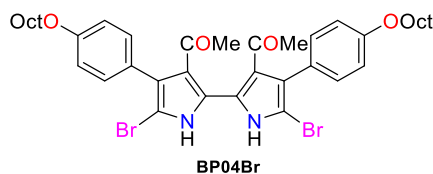
BP01Br (87%, pale yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3432, 2981, 1652, 1444, 1416, 1186, 1023, 959, 767, 698, 636. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.87 (s, 2H), 7.42 – 7.23 (m, 10H), 4.04 (q, *J* = 7.2, 14.4 Hz, 4H), 0.82 (t, *J* = 7.2, 14.4 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 167.7, 135.5, 130.3, 129.4, 127.7, 127.7, 127.0, 111.6, 101.6, 61.2, 13.3. Anal. C₂₆H₂₂Br₂N₂O₄ Calculated: C53.27 H3.78 N4.78, Found: C53.16 H3.43 N4.67. HRMS (FAB+) *m/z* Calculated for C₂₆H₂₂Br₂N₂O₄ 583.9946, found 583.9969. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 372 (2.0 · 10⁴). m.p: 221 – 222 °C.



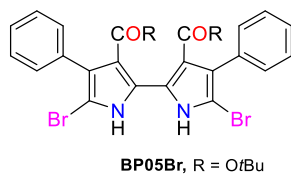
BP02Br (93%, yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3431, 3067, 1607, 1542, 1493, 1379, 1183, 988, 885, 770, 699. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.37 (s, 2H), 7.50 – 7.32 (m, 10H), 2.02 (s, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 199.1, 135.0, 130.6, 129.3, 128.7, 128.3, 128.1, 122.0, 102.4, 31.5. Anal. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Calculated: C54.78 H3.45 N5.32, Found: C54.70 H3.55 N5.33. UV-Vis λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 410 ($1.5 \cdot 10^4$). m.p: Decomp. 195 $^\circ\text{C}$.



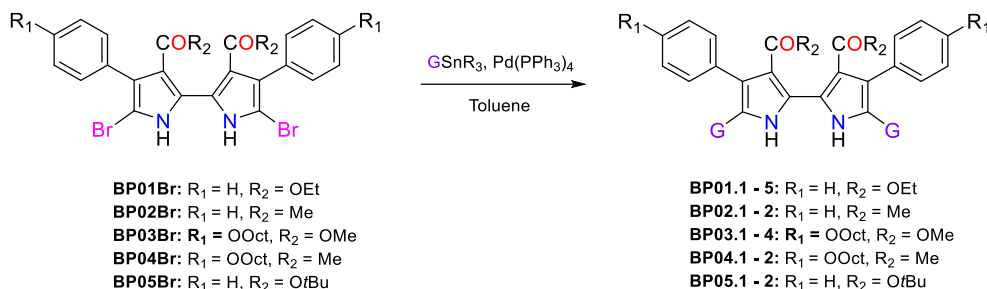
BP03Br (75%, pale yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3433, 2924, 2851, 1658, 1503, 1438,, 1178, 1111, 1001, 832. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.76 (s, 2H), 7.18 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.92 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 4.00 (t, $J = 6.6, 13.2$ Hz, 4H), 3.58 (s, 6H), 1.87 – 1.76 (m, 4H), 1.53 – 1.28 (m, 20H), 0.94 – 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 168.3, 158.3, 131.3, 129.36, 127.2, 127.1, 113.7, 111.2, 101.8, 7.14, 5.0, 32.0, 29.58, 3.55, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3. Anal. $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6$ Calculated: C58.97 H6.19 N3.44, Found: C58.79 H5.91 N3.48. UV-Vis λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 376 ($2.2 \cdot 10^4$). m.p: 160 – 161 $^\circ\text{C}$.



BP04Br (83%, yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3434, 2922, 2854, 1614, 1502, 1466, 1382, 1280, 1245, 1174, 1128, 1019. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.36 (s, 2H), 7.22 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.98 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 4.01 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 2.03 (s, 6H), 1.82 (m, 4H), 1.52 – 1.27 (m, 20H), 0.90 (s, J = 6.7 Hz, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 199.1, 159.1, 131.6, 129.2, 128.1, 126.9, 121.9, 114.7, 102.4, 68.2, 31.9, 31.5, 29.5, 29.5, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3. Anal. $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ Calculated: C61.39 H6.44 N3.58, Found: C61.35 H6.31 N3.41. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 414 ($1.6 \cdot 10^4$). m.p: 138 – 139 $^\circ\text{C}$.

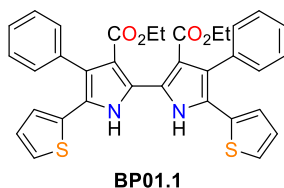


BP05Br (73%, pale yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3420, 3064, 2981, 1650, 1491, 1449, 1141, 770, 698. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.72 (brs, 2H), 7.42 – 7.29 (m, 10H), 1.16 (s, 18H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 166.9, 135.8, 130.2, 129.0, 127.7, 127.3, 126.7, 113.0, 101.0, 81.9, 27.5. Anal. $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}_2$ Calculated: C56.09 H4.71 N4.36, Found: C56.03 H4.63 N4.35. m.p.: Decomp. 197 - 198 $^\circ\text{C}$.

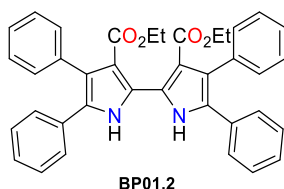
6.2.3. Synthesis of 2,2'-bipyrrole derivatives with Stille Coupling (BP01.X – BP05.X)

Typical Procedure with Heating: BP01Br – BP04Br (0.34 mmol) and stannylated derivative **162** – **165** or **259** (0.85 mmol) were dissolved in 20 ml of dry toluene. Then the solution was flushed with N_2 20 min, tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0.12 g, 0.1 mmol) was added and flushed 5 min more. The mixture was stirred for 2 days at 100 °C under nitrogen. The mixture was filtered to separate the precipitated catalyst and the solvent was removed under reduced pressure to obtain a brown oil. The pure product was obtained washing the brown oil with mixtures of AcOEt and Cy, to give a green-yellow powder.

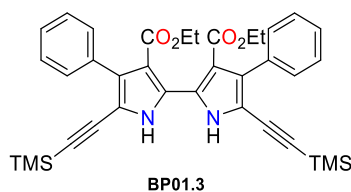
Typical Procedure with MW: BP01Br – BP04Br (0.34 mmol) and stannylated derivative **162** – **165** or **259** (0.85 mmol) were dissolved in 20 ml of dry toluene. Then the solution was flushed with N_2 20 min, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.12 g, 0.1 mmol) was added and flushed 5 min more. The mixture was stirred for 3 hours at 140 °C in a microwave instrument. The mixture was filtered to separate the precipitated catalyst and the solvent was removed under reduced pressure to obtain a brown oil. The product was obtained washing the brown oil with mixtures of AcOEt and Cy, to give a green-yellow powder.



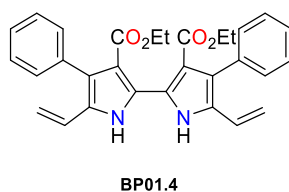
BP01.1 (87%, yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3065, 2979, 1652, 1499, 1442, 1419, 1182, 1068, 908, 847, 792, 769, 696. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.18 (s, 2H), 7.43 – 7.31 (m, 10H), 7.09 (dd, *J* = 3.6, 1.2 Hz, 2H), 7.04 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 2H), 6.93 (dd, *J* = 5.1, 3.6 Hz, 2H), 4.04 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 0.76 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 168.4, 136.9, 134.4, 131.0, 128.6, 128.1, 127.1, 127.0, 125.6, 124.9, 124.3, 123.2, 112.3, 60.8, 13.3. Anal. C₃₄H₂₈N₂O₄S₂ Calculated: C68.90 H 4.76 N4.73 S10.82, Found: C68.56 H4.98 N4.71 S10.69. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 332 (1.6 · 10⁴), 406 (1.9 · 10⁴). m.p: > 250 °C.



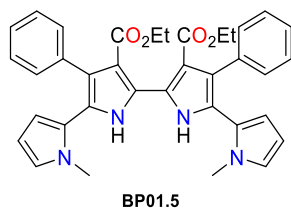
BP01.2 (90%, green-yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3431, 3052, 2979, 1648, 1492, 1419, 1182, 1032, 818, 774, 764, 699. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.94 (s, 2H), 7.37 - 7.13 (m, 20H), 4.04 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 0.79 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 168.7, 137.5, 132.1, 130.8, 129.1, 128.9, 128.6, 127.9, 126.8, 126.6, 126.6, 125.7, 112.6, 60.8, 13.3. Anal. C₃₈H₃₂N₂O₄ Calculated: C78.60 H5.55 N4.82, Found: C78.70 H5.69 N4.82. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 314 (1.9 · 10⁴), 390 (2.0 · 10⁴). m.p: 235 °C.



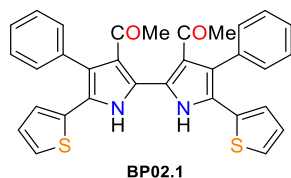
BP01.3 (79%, yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3433, 2958, 1656, 1478, 1418, 1180, 1031, 858, 757, 698. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.30 (s, 2H), 7.39 – 7.26 (m, 10H), 4.10 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.14 (s, 18H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 168.0, 135.2, 134.2, 130.0, 128.2, 127.7, 126.8, 112.9, 111.2, 99.2, 96.1, 61.2, 13.5, -0.1. Anal. $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ Calculated: C69.64 H6.49 N4.51, Found: C69.76 H6.29 N4.49. UV-Vis λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 305 ($1.9 \cdot 10^4$), 383 ($2.4 \cdot 10^4$). m.p: 232 - 233 $^\circ\text{C}$.



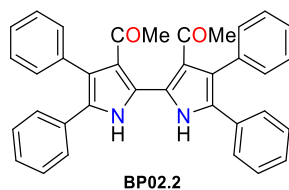
BP01.4 (63%, yellow powder) TBP was used as radical inhibitor during the reaction. IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3434, 2975, 2924, 1661, 1632, 1602, 1476, 1432, 1180, 1023, 986, 908, 773, 700, 645. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.92 (s, 2H), 7.39 – 7.24 (m, 10H), 6.38 (dd, J = 17.8, 11.3 Hz, 2H), 5.59 (d, J = 17.8 Hz, 2H), 5.13 (d, J = 11.3 Hz, 2H), 4.04 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 0.81 (t, J = 7.1 Hz, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 168.5, 136.2, 130.6, 129.1, 128.9, 127.9, 127.5, 126.6, 125.3, 111.6, 111.0, 60.8, 13.4. Anal. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ Calculated: C74.98 H5.87 N5.83, Found: C75.09 H5.89 N5.84. UV-Vis λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 313 ($1.6 \cdot 10^4$), 399 ($1.9 \cdot 10^4$).



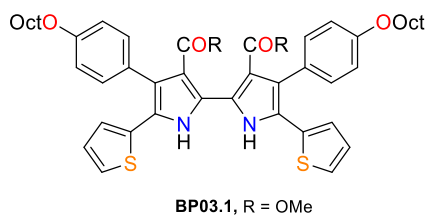
BP01.5 (98%, green-yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3432, 2982, 1654, 1444, 1410, 1177, 1021, 838, 723, 704. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.36 (s, 2H), 7.27 – 7.16 (m, 10H), 6.55 (dd, *J* = 2.7, 1.8 Hz, 2H), 6.14 (dd, *J* = 3.7, 1.8 Hz, 2H), 6.09 (dd, *J* = 3.7, 2.7 Hz, 2H), 4.03 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 3.24 (s, 6H), 0.84 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 168.60, 136.78, 130.51, 128.49, 127.54, 126.93, 126.19, 124.59, 123.10, 122.71, 111.17, 111.13, 107.88, 60.84, 34.72, 13.46, 0.15. Anal. C₃₆H₃₄N₄O₄ Calculated: C73.70 H 5.84 N9.55, Found: C73.68 H5.97 N9.51. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 383 (1.6 · 10⁴). m.p.: Decomp. 245 °C.



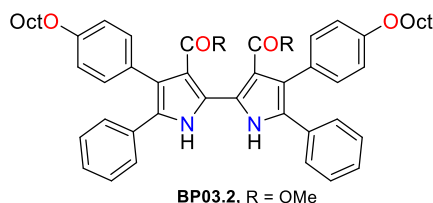
BP02.1 (97%, yellow-orange powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3435, 3051, 2682, 1602, 1498, 1384, 1297, 1148, 1023, 900, 701. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 15.02 (s, 2H), 7.51 – 7.41 (m, 10H), 7.18 (dd, *J* = 3.7, 1.2 Hz, 2H), 7.08 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 2H), 6.96 (dd, *J* = 5.1, 3.7 Hz, 2H), 2.05 (s, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 198.9, 136.2, 133.9, 131.3, 129.0, 128.2, 126.9, 125.9, 125.2, 124.4, 123.5, 109.9, 122.3, 31.8. Anal. C₃₂H₂₄N₂O₂S₂ Calculated: C72.15 H4.54 N5.26 S12.04, Found: C72.47 H4.59 N5.25 S11.70. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 338 (2.0 · 10⁴), 448 (1.4 · 10⁴). m.p.: > 250 °C.



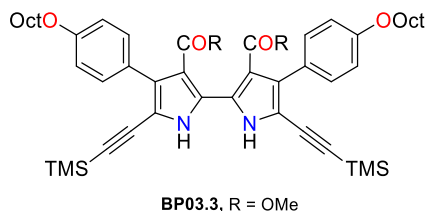
BP02.2 (43%, green-yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3435, 2716, 1606, 1490, 1376, 1150, 1073, 912, 770, 694. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.38 (s, 2H), 7.46 – 7.26 (m, 20H), 2.01 (s, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 199.9, 136.7, 131.7, 130.9, 129.1, 128.8, 128.6, 128.6, 127.56, 126.9, 126.5, 125.9, 123.0, 31.7. Anal. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ Calculated: C83.05 H5.42 N5.38, Found: C83.43 H5.18 N5.36. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 318 ($2.0 \cdot 10^4$), 426 ($1.5 \cdot 10^4$). m.p: > 250 °C.



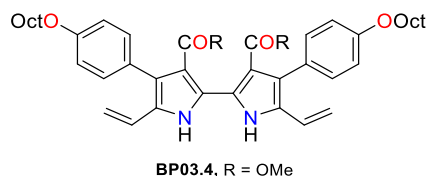
BP03.1 (90%, yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3435, 2926, 2854, 1656, 1521, 1447, 1397, 1243, 1201, 1172, 830, 687. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.07 (s, 2H), 7.21 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.11 (dd, J = 3.7, 1.2 Hz, 2H), 7.06 (dd, J = 5.1, 1.2 Hz, 2H), 6.97 – 6.92 (m, 6H), 4.03 (t, J = 6.7 Hz, 4H), 3.56 (s, 6H), 1.84 (m, 4H), 1.53 – 1.29 (m, 20H), 0.90 (s, J = 6.7 Hz, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 169.0, 158.6, 134.4, 131.9, 128.6, 128.4, 126.9, 125.2, 125.2, 124.3, 123.1, 114.1, 112.2, 68.2, 51.9, 32.0, 29.6, 29.6, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3. Anal. $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ Calculated: C70.21 H6.87 N3.41 S7.81, Found: C70.22 H7.16 N3.27 S8.05. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 334 ($1.8 \cdot 10^4$), 408 ($2.2 \cdot 10^4$). m.p: 215 °C.



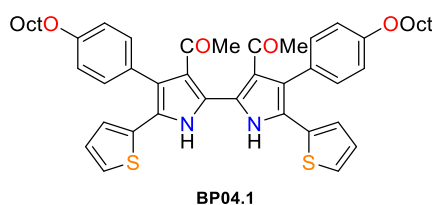
BP03.2 (92%, green-yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3434, 2925, 2855, 1658, 1518, 1444, 1399, 1232, 1200, 1173, 1020, 833, 768, 695. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.80 (s, 2H), 7.32 – 7.16 (m, 10H), 7.16 (d, J = 8.6 Hz, 4H) 6.88 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 4.00 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 3.57 (s, 6H), 1.88 – 1.77 (m, 5H), 1.54 – 1.28 (m, 20H), 0.95 – 0.85 (t, J = 6.6 Hz, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 169.1, 157.8, 132.0, 131.5, 129.1, 128.9, 128.6, 128.48, 126.6, 125.0, 113.8, 112.1, 68.0, 51.6, 31.8, 29.4, 29.4, 29.3, 26.9, 26.1, 22.7, 14.1. Anal. $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_6$ Calculated: C77.20 H7.48 N3.46, Found: C77.38 H7.60 N3.22. UV-Vis λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 314 ($1.9 \cdot 10^4$), 392 ($2.1 \cdot 10^4$). m.p: 176 – 177 $^\circ\text{C}$.



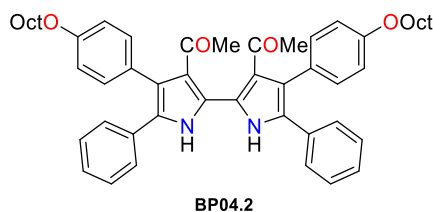
BP03.3 (32%, yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3434, 2923, 2855, 2154, 1657, 1516, 1439, 1385, 1164, 1042, 860, 831. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.15 (s, 2H), 7.30 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.89 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 4.00 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 3.64 (s, 6H), 1.86 – 1.76 (m, 4H), 1.51 – 1.27 (m, 20H), 0.90 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 0.17 (s, 18H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 168.7, 158.2, 133.5, 130.9, 128.1, 126.9, 113.6, 112.7, 110.7, 99.2, 96.3, 68.2, 51.9, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3, -0.1. Anal. $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$ Calculated: C70.71 H8.07 N3.30, Found: C70.44 H8.15 N3.31. UV-Vis λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 257 ($2.9 \cdot 10^4$), 388 ($2.1 \cdot 10^4$). m.p: 175 – 176 $^\circ\text{C}$.



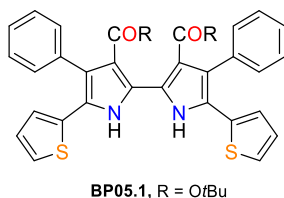
BP03.4 (46%, yellow powder) TBP was used as radical inhibitor during the reaction. IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3456, 2925, 2855, 1657, 1516, 1440, 1391, 1242, 1195, 1163, 833. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.83 (s, 2H), 7.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.91 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.41 (dd, *J* = 17.8, 11.3 Hz, 2H), 5.60 (d, *J* = 17.8 Hz, 2H), 5.14 (d, *J* = 11.3 Hz, 2H), 4.01 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 3.58 (s, 6H), 1.82 (m, 4H), 1.52 – 1.29 (m, 20H), 0.95 – 0.86 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 169.1, 158.0, 131.5, 129.1, 128.9, 127.9, 127.5, 125.5, 113.6, 111.3, 110.9, 68.2, 51.7, 32.0, 29.6, 29.6, 3.4, 26.3, 22.8, 14.3. Anal. C₄₄H₅₆N₂O₆ Calculated: C74.55 H7.96 N3.95 Found: C74.16 H8.11 N3.91. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 313 (1.6 · 10⁴), 402 (1.9 · 10⁴).



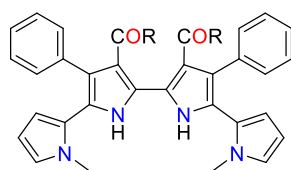
BP04.1 (67%, yellow-orange powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3433, 2923, 2854, 2668, 1597, 1518, 1416, 1383, 1246, 1174, 1023, 832, 683. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 15.02 (s, 2H), 7.29 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.22 (dd, *J* = 3.7, 1.2 Hz, 2H), 7.07 (dd, *J* = 5.1, 1.2 Hz, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.96 (dd, *J* = 5.1, 3.7 Hz, 2H), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 2.08 (s, 6H), 1.85 (m, 4H), 1.52 – 1.28 (m, 20H), 0.91 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 199.1, 159.5, 134.2, 132.4, 129.2, 127.9, 127.1, 125.9, 125.5, 124.4, 123.4, 122.5, 115.2, 68.3, 32.0, 32.0, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3. Anal. C₄₈H₅₆N₂O₄S₂ Calculated: C73.06 H7.15 N3.55 S8.13, Found: C73.10 H7.34 N3.59 S8.32. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 340 (2.2 · 10⁴), 450 (1.6 · 10⁴). m.p: 209 - 210 °C.



BP04.2 (65%, green-yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3433, 2924, 2853, 2707, 1608, 1516, 1493, 1382, 1243, 1175, 1150, 1022, 836, 772, 694. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.38 (s, 3H), 7.38 – 7.17 (m, 10H), 7.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 4.01 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 2.04 (s, 6H), 1.87 – 1.79 (m, 4H), 1.53 – 1.28 (m, 20H), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 200.2, 158.9, 132.1, 129.1, 128.7, 128.7, 128.6, 126.9, 126.6, 125.9, 123.3, 114.9, 68.2, 31.9, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3. Anal. C₅₂H₆₀N₂O₄ Calculated: C80.38 H 7.78 N 3.61, Found: C80.30 H7.73 N3.60. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 318 (2.1 · 10⁴), 430 (1.6 · 10⁴). m.p: 185 - 186 °C.

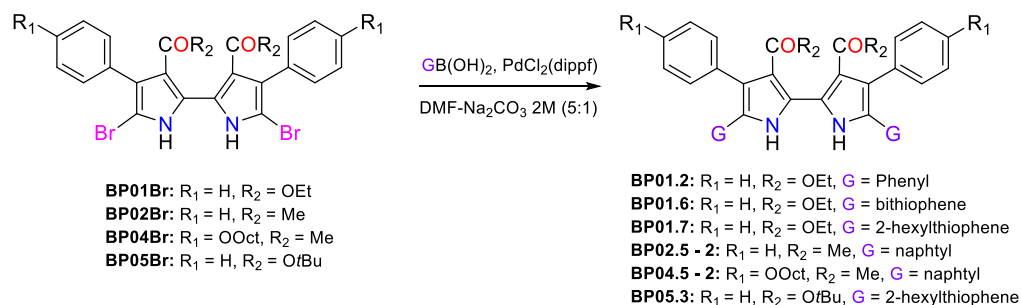


BP05.1 (87%, yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3433, 2972, 1650, 1500, 1441, 1402, 1366, 1316, 1243, 1045, 988, 908, 847, 830, 772, 697. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.08 (s, 2H), 7.45 – 7.28 (m, 10H), 7.06 – 7.00 (m, 4H), 6.93 (m, 2H), 1.17 (s, 18H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 167.85, 137.04, 134.57, 130.87, 129.01, 128.20, 128.08, 126.88, 126.78, 125.27, 124.36, 123.85, 122.68, 81.30, 27.62. Anal. C₃₈H₃₆N₂O₄S₂ Calculated: C70.34 H 5.59 N4.32 S9.88, Found: C70.27 H 5.80 N4.11 S10.00. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 334 (1.8 · 10⁴), 403 (2.1 · 10⁴). m.p: > 240 °C.



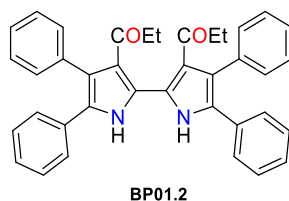
BP05.2, R = OtBu

BP05.2 (86%, green-yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3430, 2978, 1661, 1445, 1409, 1272, 1253, 1145, 1113, 1033, 850, 758, 700. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.14 (s, 2H), 7.30 – 7.15 (m, 10H), 6.57 (t, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.09-6.04 (m, 4H), 3.29 (s, 6H), 1.17 (s, 18H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 168.1, 137.1, 130.4, 128.1, 127.7, 126.6, 126.1, 124.9, 122.9, 122.1, 112.9, 110.9, 107.8, 8.38, 34.7, 27.7. Anal. C₄₀H₄₂N₄O₄ Calculated: C74.74 H6.59 N8.72, Found: C74.67 H6.70 N8.61. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 379 (1.7 · 10⁴). m.p.: Decomp. 236 - 237 °C.

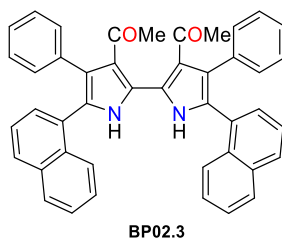
6.2.4. Synthesis of 2,2'-bipyrrole derivatives with Suzuki Coupling (BP01.X – BP05.X)6.2.4.1. *Method A.*

Typical Procedure with Heating: BP01Br, BP02Br, BP04Br or BP05Br (0.34 mmol) and boronic derivative **166**, **168**, **258** or **260** (0.85 mmol) were dissolved in 17 ml of dimethylformamide (DMF). Then the solution was flushed with nitrogen 20 min, 1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocene palladium dichloride ($PdCl_2(dppf)$) (0.075 g, 0.1 mmol) was added and flushed 5 min more. A solution of 3 ml of degassed Na_2CO_3 2 M was added and the mixture was stirred for 2 days at 100 °C under nitrogen. The solvent was removed under vacuum and the solid was redissolved in DCM and washed with saturated lithium chloride (5 x 20 ml). $MgSO_4$ was added, the solution was filtered and the solvent was removed under vacuum. The product was obtained washing the brown oil with mixtures of AcOEt and Cy, to give a green-yellow powder.

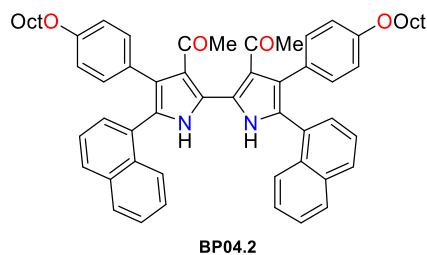
Typical Procedure with MW: BP01Br, BP02Br, BP04Br or BP05Br (0.34 mmol) and boronic derivative **166**, **168**, **258** or **260** (0.85 mmol) were dissolved in 17 ml of DMF. Then the solution was flushed with nitrogen 20 min, $PdCl_2(dppf)$ (0.075 g, 0.1 mmol) was added and flushed 5 min more. A solution of 3 ml of degassed Na_2CO_3 2 M was added and the mixture was stirred for 1.5 hours at 120 °C in a microwave instrument. The solvent was removed under vacuum and the solid was redissolved in DCM and washed with saturated lithium chloride (5 x 20 ml). $MgSO_4$ was added, the solution was filtered and the solvent was removed under vacuum. The product was obtained washing the brown oil with mixtures of AcOEt and Cy, to give a green-yellow powder.



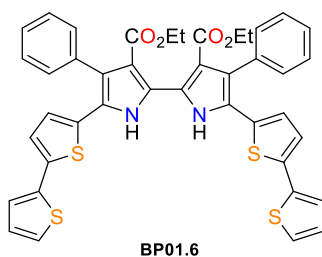
BP01.2 (35%, green-yellow powder) ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.94 (s, 1H), 7.37 - 7.13 (m, 10H), 4.04 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 0.79 (t, J = 7.2 Hz, 3H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 168.7, 137.5, 132.1, 130.8, 129.1, 128.9, 128.6, 127.9, 126.8, 126.6, 126.6, 125.7, 112.6, 60.8, 13.3.



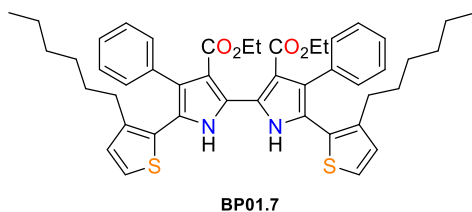
BP02.5 (47%, yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3431, 3052, 2979, 1648, 1492, 1419, 1182, 1032, 818, 774, 764, 699. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : δ 7.80 - 7.39 (m, 27H), 2.08 (s, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 199.9, 136.7, 133.3, 132.2, 131.1, 129.1, 128.9, 128.7, 128.5, 128.2, 128.1, 127.6, 127.5, 126.4, 126.2, 125.9, 125.5, 124.6, 123.2, 31.8. Anal. $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ Calculated: C85.14 H5.20 N4.51, Found: C85.08 H5.14 N4.62. UV-Vis λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 334 ($2.4 \cdot 10^4$), 429 ($1.5 \cdot 10^4$). m.p: > 250 $^\circ\text{C}$.



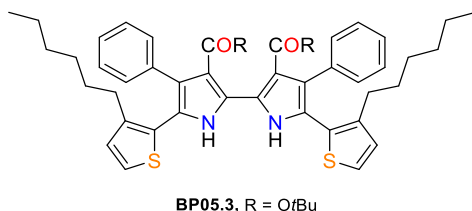
BP04.5 (39%, yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3433, 3053, 2926, 2855, 1610, 1516, 1415, 1384, 1277, 1244, 1174, 1021, 834, 818, 751. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.52 (s, 2H), 7.88 – 7.83 (brs, 2H), 7.78 – 7.71 (m, 6H), 7.48 – 7.40 (m, 6H), 7.29 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.96 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 2.09 (s, 7H), 1.89 – 1.80 (m, 4H), 1.55 – 1.25 (m, 20H), 0.93 – 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 7H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 200.2, 158.9, 133.6, 132.3, 132.2, 129.5, 129.2, 128.9, 128.64, 128.4, 128.2, 127.7, 126.3, 126.3, 126.0, 125.4, 124.8, 123.4, 115.1, 68.3, 32.0, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3. Anal. C₆₀H₆₄N₂O₄ Calculated: C82.16 H7.35 N3.19, Found: C81.56 H7.52 N3.15. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 336 (2.4 · 10⁴), 433 (1.7 · 10⁴). m.p: 155 - 156 °C.



BP01.6 (50%, orange powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3432, 2979, 1650, 1462, 1416, 1251, 1180, 1030, 921, 838, 771, 696, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.20 (s, 2H), 7.44 – 7.31 (m, 10H), 7.15 – 7.13 (m, 2H), 7.07 – 6.86 (m, 8H), 4.05 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 0.78 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 168.37, 137.43, 136.60, 136.00, 133.31, 130.88, 128.78, 128.18, 127.84, 127.36, 126.03, 124.73, 124.28, 123.88, 123.65, 112.56, 60.88, 13.26. Anal. C₅₄₂H₃₂N₂O₄S₄ Calculated: C66.64 H4.26 N3.70 S17.09, Found: C66.45 H4.35 N3.75 S17.09. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 303 (1.3 · 10⁴), 384 (3.1 · 10⁴), 429 (4.1 · 10⁴), m.p: > 250 °C.

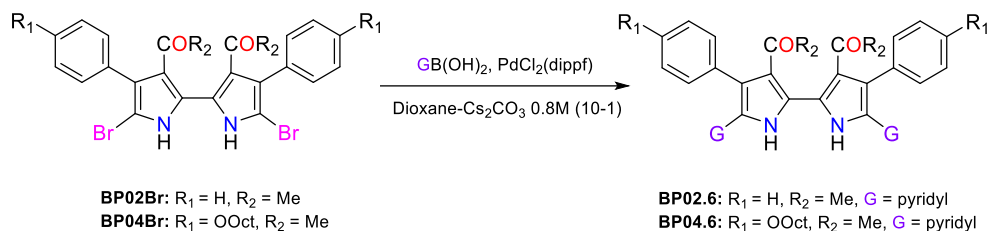


BP01.7 (77%, yellow solid) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3430, 2955, 2856, 1663, 1444, 1417, 1227, 1109, 1033, 836, 770, 699. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.53 (s, 2H), 7.26 – 7.18 (m, 10H), 7.15 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 6.84 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 4.01 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 2.42 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.40 – 1.16 (m, 16H), 0.85 – 0.80 (m, 12H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 168.5, 142.1, 136.5, 130.8, 128.7, 128.5, 127.9, 127.4, 127.1, 126.3, 125.6, 123.4, 111.5, 6.78, 31.8, 30.3, 29.4, 29.1, 22.8, 14.2, 13.4. Anal. $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ Calculated: C72.60 H6.89 N3.68 S8.43, Found: C72.88 H7.29 N3.74 S8.22. UV-Vis λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 305 ($1.1 \cdot 10^4$), 382 ($2.0 \cdot 10^4$). m.p: 109 – 110 $^\circ\text{C}$.

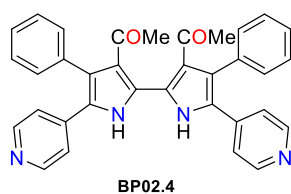


BP05.3 (79%, yellow solid) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3434, 2956, 2856, 1662, 1445, 1408, 1251, 1203, 1145, 1031, 838, 808, 772, 699. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.27 (s, 2H), 7.28 – 7.17 (m, 10H), 7.14 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 2.49 – 2.41 (m, 4H), 1.42 – 1.16 (m, 16H), 1.16 (s, 18H), 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 167.97, 141.75, 136.83, 130.79, 128.46, 128.32, 127.55, 127.49, 127.43, 126.19, 125.39, 122.84, 113.23, 81.35, 31.82, 30.31, 29.37, 29.04, 27.69, 22.78, 14.23. Anal. $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ Calculated: C73.49 H7.40 N3.43 S7.85, Found: C73.10 H7.39 N3.45 S7.41. UV-Vis λ_{max} /nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 309 ($1.1 \cdot 10^4$), 377 ($1.9 \cdot 10^4$). m.p: 167 – 168 $^\circ\text{C}$.

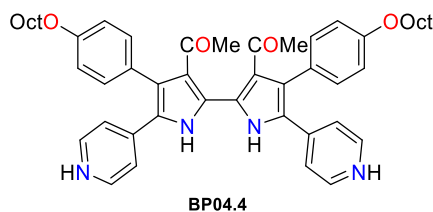
6.2.4.2. Method B



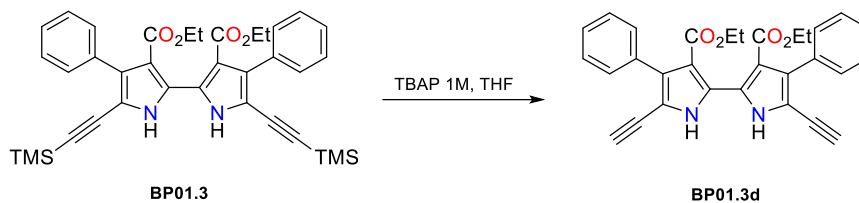
Typical Procedure with MW: BP02Br or BP04Br (0.13 mmol) and boronic derivative **167** (40 mg, 0.32 mmol) were dissolved in 5 ml of 1,4-dioxane. Then the solution was flushed with nitrogen 20 min, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (30 mg, 0.03 mmol) was added and flushed 5 min more. A solution of 0.5 ml of degassed Cs_2CO_3 0.8 M was added and the mixture was stirred for 3 hours at 140 °C in a microwave instrument. The solvent was removed under vacuum and the solid was redissolved in DCM and washed with saturated lithium chloride (5 x 20 ml). MgSO_4 was added, the solution was filtered and the solvent was removed under vacuum. The product was obtained washing the brown oil with mixtures of AcOEt and Cy, to give a green-yellow powder.



BP02.6 (30%, yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3432, 3057, 2983, 2664, 1598, 1566, 1500, 1385, 1153, 780, 703 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.8 (s, 2H), 8.47 (dd, $J = 1.6, 4.4$ Hz 4H), 7.52 – 7.37 (m, 10H), 7.16 (dd, $J = 1.6, 4.4$ Hz, 4H), 2.04 (s, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 200.2, 150.3, 138.9, 135.9, 130.7, 129.6, 129.4, 129.2, 128.6, 126.4, 123.8, 120.1, 31.9. Anal. $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ Calculated: C78.14 H5.01 N10.72, Found: C78.01 H4.71 N10.43. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 336 ($2.5 \cdot 10^4$), 411 ($1.7 \cdot 10^4$). m.p: > 250 °C.



BP04.6 (42%, yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3434, 2924, 2854, 1597, 1517, 1383, 1284, 1248, 1175, 1025, 836. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.81 (s, 2H), 8.47 (dd, $J = 3.0, 6.3$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.20 (dd, $J = 3.0, 6.3$ Hz, 4H), 7.01 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 4.04 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H), 2.06 (s, 6H), 1.85 (m, 4H), 1.56 – 1.28 (m, 20H), 0.95 – 0.86 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 200.3, 159.4, 150.3, 139.0, 131.7, 129.6, 129.1, 127.5, 126.4, 123.9, 120.0, 115.4, 68.3, 31.9, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 22.8, 14.3. Anal. $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4$ Calculated: C77.09 7.50 N7.19, Found: C77.18 7.56 N7.16. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 340 ($2.5 \cdot 10^4$), 414 ($1.9 \cdot 10^4$). m.p: 155 - 156 $^\circ\text{C}$.

6.2.5. Synthesis of deprotected **BP01.3** (**BP01.3d**)

To a stirred solution of **BP01.3** (0.5 g, 0.81 mmol) in 25 ml of THF, was added dropwise 1 M tetrabutylammonium fluoride solution. Solution was allowed to react at room temperature and 1 hour later the conversion was finished. The solvent was removed under reduced pressure and the product was dissolved in DCM and washed three times with water. The solvent was removed again and the product was obtained with no further purification as a pale yellow-green solid (0.368 g, 96%). IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3438, 3274, 3049, 2994, 2106, 1662, 1479, 1423, 1189, 1030, 824, 773, 701, 679. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.63 (s, 2H), 7.42 – 7.28 (m, 10H), 4.08 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 3.14 (s, 2H), 0.87 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 167.9, 135.2, 134.17, 130.0, 128.6, 127.6, 127.0, 111.9, 111.3, 81.3, 75.1, 61.3, 13.4. Anal. C₃₀H₂₄N₂O₄ Calculated: C75.61 H5.08 N5.88, Found: C75.73 H5.03 N5.88. m.p: Decomp. 190 - 195 °C.

6.2.6. Absorption and fluorescence properties of **BP01.X-BP02.X****Table 6-1:** Absorption and fluorescence properties of **BP01.X-BP02.X** in CHCl₃.

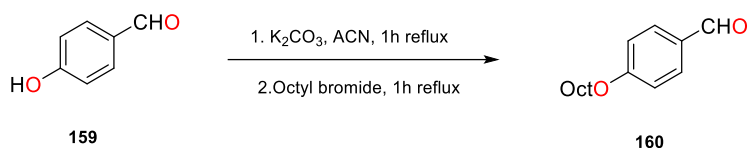
Product	Absorption				Fluorescence	
	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max 1}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	$\epsilon_{\max 2}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	λ/nm^a	Φ_F^b
BP01	362	--	$1.6\cdot 10^4$	--	443	0.78
BP01Br	372	--	$2.0\cdot 10^4$	--	446	0.55
BP01.1	406	332	$1.9\cdot 10^4$	$1.6\cdot 10^4$	477	0.23
BP01.2	390	314	$2.0\cdot 10^4$	$1.9\cdot 10^4$	462	0.52
BP01.3	383	305	$2.4\cdot 10^4$	$1.9\cdot 10^4$	454	0.73
BP01.4	399	313	$1.9\cdot 10^4$	$1.6\cdot 10^4$	466	0.49
BP01.5	383	--	$1.6\cdot 10^4$	--	493	0.31
BP01.6	429	384	$4.1\cdot 10^4$	$3.1\cdot 10^4$	489	0.29
BP01.7	382	305	$2.0\cdot 10^4$	$1.1\cdot 10^4$	475	0.25
BP02	396	--	$1.4\cdot 10^4$	--	489	<0.01
BP02.Br	410	--	$1.5\cdot 10^4$	--	512	<0.01
BP02.1	446	338	$1.4\cdot 10^4$	$2.0\cdot 10^4$	532	0.02
BP02.2	426	318	$1.5\cdot 10^4$	$2.0\cdot 10^4$	521	<0.01
BP02.5	334	429	$2.4\cdot 10^4$	$1.5\cdot 10^4$	492	<0.01
BP02.6	336	411	$2.5\cdot 10^4$	$1.7\cdot 10^4$	495	<0.01

^aEmission spectra were measured with excitation at the maximum absorption of each polymer. ^b Quantum yields were determined in CHCl₃ using a solution of quinine in 0.05M H₂SO₄ ($\Phi_F = 0.546$) as fluorescence standard.

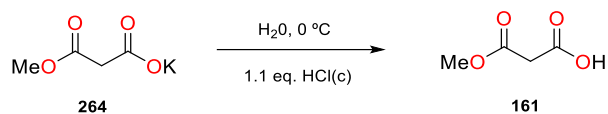
6.2.7. Absorption and fluorescence properties of **BP03.X-BP05.X****Table 6-2:** Absorption and fluorescence properties of **BP03.X-BP05.X** in CHCl₃.

Product	Absorption				Fluorescence	
	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max 1}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	$\epsilon_{\max 2}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	λ/nm^a	Φ_F^b
BP03	368	--	$2.1\cdot 10^4$	--	451	0.77
BP03Br	376	--	$2.2\cdot 10^4$	--	453	0.31
BP03.1	408	334	$2.2\cdot 10^4$	$1.8\cdot 10^4$	485	0.23
BP03.2	392	314	$2.1\cdot 10^4$	$1.9\cdot 10^4$	468	0.49
BP03.3	387	301	$2.1\cdot 10^4$	$1.7\cdot 10^4$	461	0.62
BP03.4	403	313	$1.9\cdot 10^4$	$1.6\cdot 10^4$	473	0.4
BP04	400	--	$1.5\cdot 10^4$	--	505	<0.01
BP04Br	414	--	$1.6\cdot 10^4$	--	513	<0.01
BP04.1	450	340	$1.6\cdot 10^4$	$2.2\cdot 10^4$	533	0.02
BP04.2	430	318	$1.6\cdot 10^4$	$2.1\cdot 10^4$	523	<0.01
BP04.5	334	433	$2.4\cdot 10^4$	$1.7\cdot 10^4$	496	<0.01
BP04.6	340	414	$2.5\cdot 10^4$	$1.9\cdot 10^4$	501	<0.01
BP05.1	403	334	$2.1\cdot 10^4$	$1.8\cdot 10^4$	480	0.19
BP05.2	379	--	$1.7\cdot 10^4$	--	498	0.2
BP05.3	377	309	$1.9\cdot 10^4$	$1.1\cdot 10^4$	473	0.25

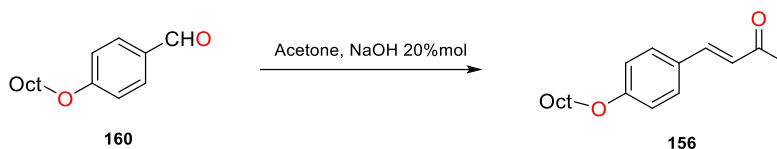
^aEmission spectra were measured with excitation at the maximum absorption of each polymer. ^b Quantum yields were determined in CHCl₃ using a solution of quinine in 0.05M H₂SO₄ ($\Phi_F = 0.546$) as fluorescence standard.

6.2.8. Synthesis of *p*-octyloxybenzaldehyde (**160**)

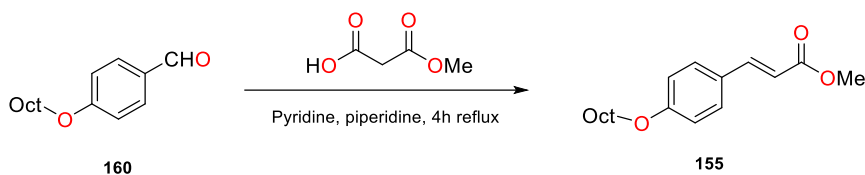
Adapted from Spreti et al.:² 4-hydroxybenzaldehyde (**159**, 6 g, 49 mmol), anhydrous K_2CO_3 (8.22 g, 59.4 mmol), and acetonitrile (ACN) (80 ml) were placed in a round bottomed flask fitted with a reflux condenser and a mechanical stirrer. The reaction mixture was heated to reflux and stirred. Once reflux was reached, the octyl bromide (8.48 g, 49 mmol) was added dropwise over 1 h and the mixture was then heated at reflux for 12 hours. After the mixture had cooled to room temperature, it was transferred to a separating funnel, treated with water and extracted with ethyl ether. The organic layer was washed with NaOH 10% (2 x 20 ml) and finally with water until the neutrality was reached. MgSO_4 was added and the solvent was removed under vacuum to give **160** as pale yellow oil (100%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.88 (s, 1H), 7.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.04 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.86 – 1.77 (m, 2H), 1.51 – 1.24 (m, 10H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 190.9, 164.4, 132.1, 129.9, 114.88, 68.6, 31.9, 29.4, 29.3, 29.2, 26.1, 22.8, 14.2.

6.2.9. Synthesis of 3-methoxy-3-oxopropanoic acid (**161**)

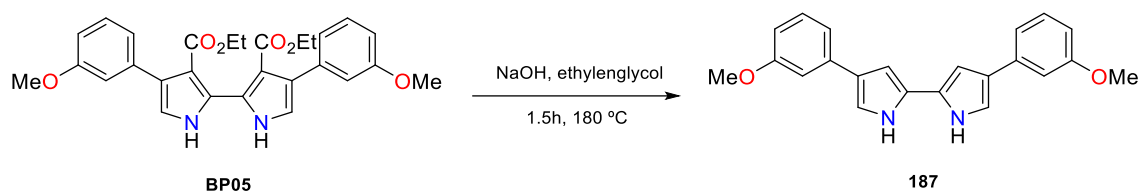
Potassium methyl malonate (**264**, 33 g, 0.2 mol) was dissolved in water and cooled at 0 °C. Concentrated hydrochloric acid was added dropwise and the solution was extracted with DCM. MgSO₄ was added and the solution was removed under vacuum. A white solid was obtained as **161** (6.24 g, 25%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.24 (s, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.46 (s, 2H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 171.4, 167.1, 52.8, 40.6.

6.2.10. Synthesis of (E)-4-(4-(octyloxy)phenyl)but-3-en-2-one (**156**)

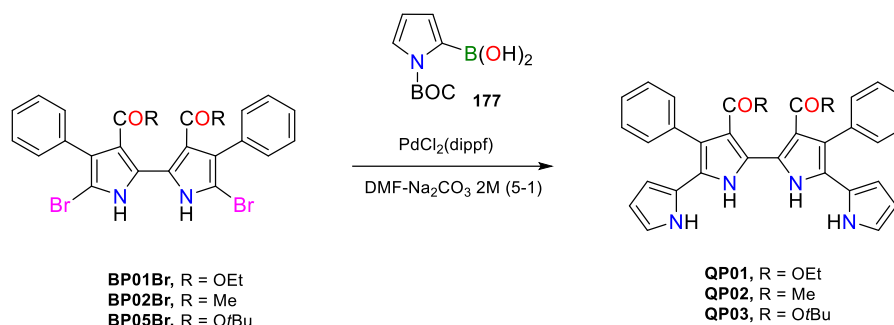
Adapted from Rahman et al.³ **156** was obtained by grinding 4-(octyloxy)benzaldehyde (**160**, 2 g, 8.6 mmol) in presence of acetone (9.9 g, 0.17 mol) and solid NaOH (20% mol) with mortar and pestle for 10 min. Then AcOEt was added and the organic phase was washed with water (3 x 20 ml). MgSO₄ was added and the solution filtrated and the solvent removed under vacuum. The solid was purified by silica column chromatography with AcOEt:Cy, to obtain **156** as a pale yellow solid (1.2 g, 50%). IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3433, 3040, 2955, 2922, 2856, 1604, 1575, 1511, 1421, 1249, 1208, 1112, 813. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: δ 7.51 – 7.45 (m, 3H), 6.90 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.60 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 3.99 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.79 (dq, *J* = 8.0, 6.6 Hz, 2H), 1.49 – 1.24 (m, 10H), 0.89 (t, 3H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 198.6, 161.4, 143.5, 130.1, 126.9, 125.0, 115.1, 68.3, 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 27.5, 26.1, 22.8, 14.2. Anal. C₁₈H₂₆O₂ Calculated: C78.79 H9.55, Found: C78.64 H 9.86. m.p: 54 - 55 °C.

6.2.11. Synthesis of (E)-methyl 3-(4-(octyloxy)phenyl)acrylate (**155**)

Adapted from Falcó et al.:⁴ A mixture of *p*-octyloxybenzaldehyde (**160**, 2.1 mmol), acid methyl malonate (**161**, 10.7 mmol) and 25 ml of pyridine and 1 ml of piperidine was heated at reflux for 4 hours. The mixture was allowed to cool, poured over 100 ml of water, and extracted with DCM (3 x 30 ml). The combined organic extracts were washed with 6 M HCl (3 x 20 ml) and with water (20 ml). The organic layer was dried with magnesium sulphate, filtrated and the solvent was removed under vacuum. The product **155** was obtained as a white solid (100%). IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3401, 2951, 2925, 2854, 1710, 1604, 1573, 1513, 1436, 1289, 1253, 1169, 1130, 938, 827. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.65 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.30 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 3.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.79 (s, 3H), 1.82 – 1.74 (m, 2H), 1.48 – 1.26 (m, 10H), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz 3H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 167.9, 161.2, 144.8, 129.8, 127.0, 115.2, 114.9, 68.3, 51.7, 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 22.8, 14.2.

6.2.12. Synthesis of 4,4'-bis(3-methoxyphenyl)-1H,1'H-2,2'-bipyrrole (**187**)

BP06 (0.2 g, 0.41 mmol), ethyleneglycol (4 ml) and sodium hydroxide (0.1 g, 2.5 mmol) were combined in a 7 ml vial and degassed for 30 min with a stream of N₂. The system was turned to an N₂ atmosphere and the vial was sealed and heated at 180 °C for 90 minutes. The mixture was allowed to cool to 100 °C and then 20 ml of water previously degassed was added. The precipitate was collected by filtration and dried under vacuum to afford **187** as a grey-green powder (120 mg, 0.35 mmol, 84%). IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3419, 3139, 3002, 2940, 2837, 1597, 1492, 1461, 1235, 1166, 1050, 783, 773, 691. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 11.13 (s, 2H), 7.26 – 7.22 (m, 3H), 7.13 – 7.01 (m, 2H), 7.08 - 7.07 (m, 2H), 6.71 - 6.69 (m, 2H), 6.67 – 6.66 (m, 2H), 3.79 (s, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 159.6, 137.4, 129.5, 126.8, 123.8, 116.8, 115.1, 110.5, 109.7, 100.7, 54.9. HRMS (ESI) m+1/z Calculated for C₂₂H₂₁N₂O₂ 345.1592, found 345.1598.

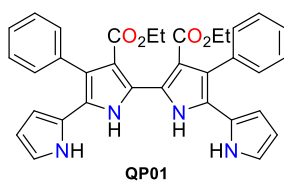
6.2.13. Synthesis of quaterpyrroles **QP01-3**

Typical Procedure with MW: **BP01Br**, **BP02Br** or **BP05Br** (0.34 mmol) and 1-boc-pyrrole-2-boronic acid (**177**, 0.18 g, 0.85 mmol) were dissolved in 17 ml of dimethylformamide (DMF). Then the solution was flushed with nitrogen 20 min, [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium (II) (0.07 g, 0.1 mmol) was added and flushed 5 min more. A solution of 3 ml of degassed Na₂CO₃ 2M was added and the mixture was stirred for 1.5 hours at 120 °C in a microwave instrument. The solvent was removed under vacuum and the solid was redissolved in DCM and washed with saturated lithium chloride (5 x 25ml). MgSO₄ was added, the solution was filtered and the solvent was removed under vacuum. Silica gel column chromatography with DCM: Cy mixtures was performed in order to achieve the pure product.

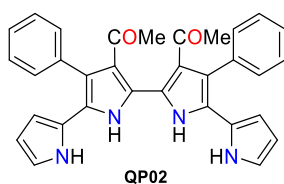
Table 6-3: Absorption and fluorescence properties of **QP01-3** in CHCl₃.

Product	Absorption				Fluorescence	
	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max 1}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	$\epsilon_{\max 2}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	λ/nm^a	Φ_F^b
QP01	418	309	$2.0\cdot 10^4$	$2.1\cdot 10^4$	494	0.28
QP02	465	315	$1.4\cdot 10^4$	$2.2\cdot 10^4$	550	0.02
QP03	412	309	$1.9\cdot 10^4$	$2.0\cdot 10^4$	496	0.43

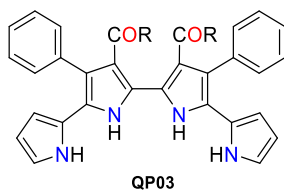
^aEmission spectra were measured with excitation at the maximum absorption of each polymer. ^b Quantum yields were determined in CHCl₃ using a solution of quinine in 0.05M H₂SO₄ ($\Phi_F = 0.546$) as fluorescence standard.



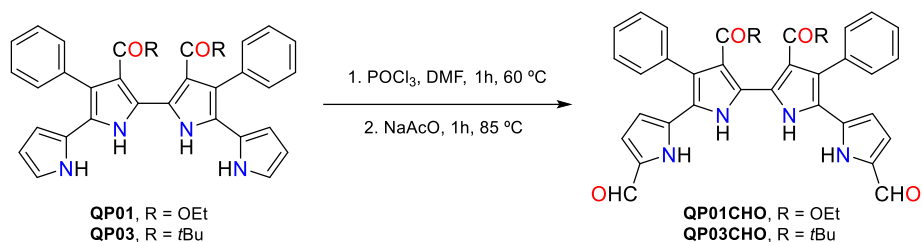
QP01 (72%, yellow-green powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3449, 2979, 2932, 1648, 1504, 1442, 1419, 1186, 1034, 817, 777, 718. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.03 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.47 – 7.37 (m, 10H), 6.54 – 6.47 (m, 4H), 6.20 – 6.15 (m, 2H), 4.03 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 0.76 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 168.3, 137.6, 130.8, 128.5, 127.3, 125.0, 123.3, 121.9, 118.2, 111.6, 110.2, 109.0, 105.5, 60.6, 13.3. Anal. C₃₄H₃₀N₄O₄ Calculated: C73.10 H5.41 N10.07, Found: C73.11 H5.28 N9.85. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 309 (2.1 · 10⁴), 418 (1.9 · 10⁴). m.p.: Decomp. 225 °C.



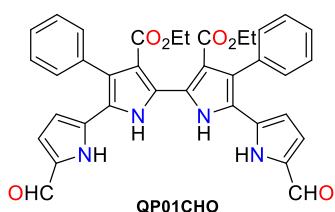
QP02 (44%, red-orange powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3455, 3059, 2678, 1591, 1502, 1379, 1083, 892, 776, 708. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.85 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.57 – 7.44 (m, 10H), 6.57 – 6.54 (m, 4H), 6.20 – 6.18 (m, 2H), 2.01 (s, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 198.51, 137.12, 131.15, 129.54, 128.98, 128.46, 124.54, 123.79, 122.62, 121.93, 118.47, 109.30, 106.40, 31.88. Anal. C₃₂H₂₆N₄O₂ Calculated: C77.09 H5.26 N11.24, Found: C77.15 H5.31 N11.10. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 315 (2.0 · 10⁴), 465 (1.2 · 10⁴). m.p.: > 250 °C.



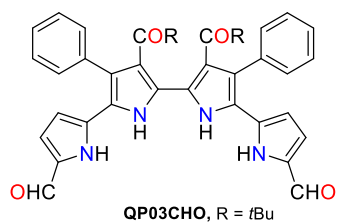
QP03 (31%, yellow-green powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3448, 2973, 1650, 1503, 1458. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.95 (s, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.48 – 7.42 (m, 4H), 7.42 – 7.36 (m, 6H), 6.51 (m, 2H), 6.47 (m, 2H), 6.18 (m, 2H), 1.16 (s, 18H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 167.8, 137.8, 130.6, 128.5, 128.1, 127.0, 125.1, 122.7, 121.6, 117.8, 112.9, 108.8, 105.0, 81.0, 27.7. HRMS (ESI) m+1/z Calculated for C₃₈H₃₉N₄O₄ 615.2966, found 615.2986. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 252 (3.1 · 10⁴), 309 (2.0 · 10⁴), 412 (1.9 · 10⁴). m.p.: > 250 °C.

6.2.14. Synthesis of diformylated quaterpyrrole **QP01-3CHO**

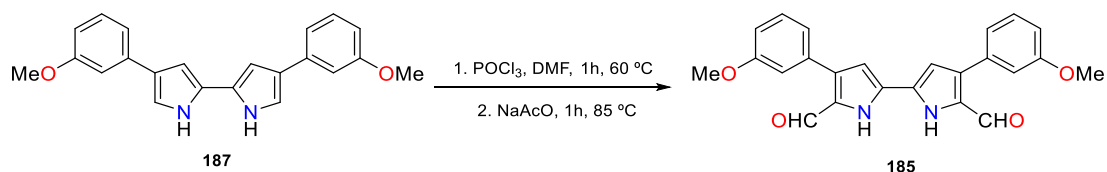
QP01 or **QP03** (84 mg, 0.15 mmol) was dissolved with 3.5 ml of anhydrous DMF. Then 0.07 ml (0.115 g, 0.75 mmol) of phosphoryl chloride (POCl_3) were added dropwise. The mixture was stirred and heated at 60 °C during 1h. After reaching room temperature, the solution was cooled at 0 °C and 4.1 ml of a half saturated sodium acetate (NaAcO) solution were added. The biphasic mixture was heat at 85 °C during 1h. After reaching room temperature, the precipitate was filtrated and washed with water. Recrystallization with AcOEt was needed to achieve the analytical pure product.



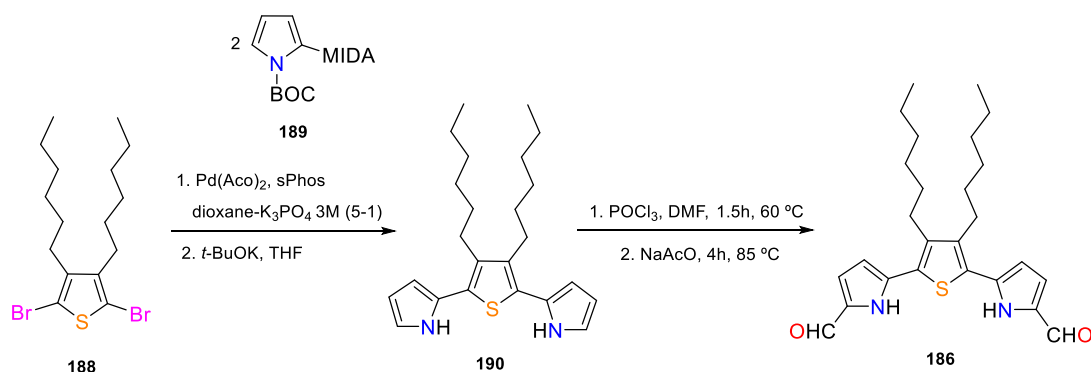
QP01CHO (96%, yellow powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3403, 2986, 2925, 2849, 1644, 1489, 1422, 1187, 1121, 1046, 769, 702. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.40 (s, 2H), 9.31 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 7.58 – 7.33 (m, 10H), 6.87 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 6.54 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 4.07 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 0.79 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 177.9, 168.2, 136.0, 132.7, 131.80, 129.9, 129.5, 129.0, 128.3, 126.5, 121.5, 121.3, 112.6, 108.5, 61.2, 13.2. Anal. $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ Calculated: C70.35 H4.92 N 9.12, Found: C70.34 H4.75 N9.03. m.p.: > 250 °C.



QP03CHO (85%, yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3423, 2978, 2819, 1654, 1596, 1487, 1145, 765, 702. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: = 14.35 (s, 2H), 9.31 (s, 2H), 8.40 (s, 2H), 7.55 – 7.51 (m, 6H), 7.37 (m, 4H), 6.88 (m, 2H), 6.53 (m, 2H), 1.19 (s, 18H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 177.7, 167.6, 136.3, 132.4, 131.9, 129.7, 129.2, 129.0, 128.0, 126.1, 121.2, 120.9, 114.0, 108.0, 82.1, 27.6. HRMS (ESI) m+1/z Calculated for C₄₀H₃₉N₄O₆ 671.2864, found 671.2847. m.p.: > 250 °C.

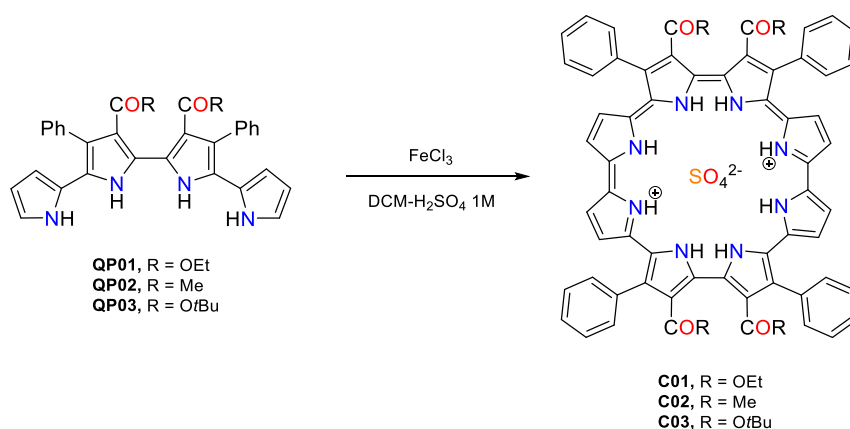
6.2.15. Synthesis of diformylated bipyrrole (**185**)

187 (0.89 g, 2.6 mmol) was dissolved with 74 ml of anhydrous DMF. Then 1.5 ml (2.42 g, 15.75 mmol) of POCl₃ were added dropwise. The mixture was stirred and heated at 60 °C during 1 h. After reaching room temperature, the solution was cooled at 0 °C and 86 ml of a half saturated NaAcO solution were added. The biphasic mixture was heat at 85 °C during 1 h. After reaching room temperature, the precipitate was filtrated and washed with water to obtain **185** as a green-yellow powder (0.98 g, 95%). IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3430, 3264, 3108, 2934, 1639, 1614, 1440, 1374, 1286, 1260, 1225, 1048, 786, 701. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 12.43(brs, 2H), 9.62 (s, 2H), 7.44 – 7.31 (m, 2H), 7.22 – 7.11 (m, 6H), 6.98 (ddd, *J* = 8.3, 2.6, 0.9 Hz, 2H), 3.83 (s, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: = 179.2, 159.9, 136.6, 135.0, 130.4, 130.3, 129.5, 121.7, 114.5, 114.0, 110.8, 55.6 . HRMS (ESI) *m*+1/*z* Calculated for C₂₄H₂₁N₂O₄ 401.1496, found 401.1489. m.p.: > 250 °C.

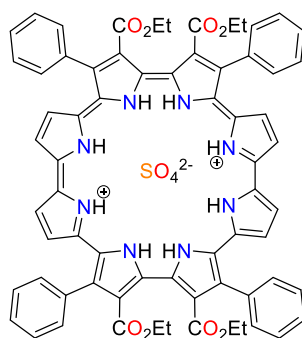
6.2.16. Synthesis of 5,5'-(3,4-dihexylthiophene-2,5-diyl)bis(1H-pyrrole-2-carbaldehyde) (**186**)

2,5-dibromo-3,4-dihexylthiophene (**188**, 0.2 g, 0.5 mmol), *N*-BOC-pyrrole-2-boronic acid MIDA ester (**189**, 0.4 g, 1.2 mmol), sPhos (44 mg, 0.11 mmol) and $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ (12 mg, 0.05 mmol) were placed in a 20 ml microwave vial. Then, 10 ml of degassed 1,4-dioxane and 2 ml of degassed 3 M aqueous solution of K_3PO_4 were sequentially added. The vial was heated for 75 min at 110°C under microwave irradiation. Dichloromethane and water were added to the mixture and the organic phase was washed with water (2 x 20 ml), brine (1 x 20 ml), and dried over MgSO_4 . Finally, the organic phase was removed under vacuum. The resulting crude was dissolved in THF and treated with 5 eq. of $t\text{BuOK}$ for 30 min. The solution was washed with water (2 x 20 ml) and finally brine (1 x 20 ml). Due to the instability of this intermediate (**190**), it was used without further purification in the next step. Thus, the crude was dissolved in DMF (1 ml) and cooled to 0°C under N_2 . To this solution was added dropwise the Vilsmeier's reagent prepared by adding POCl_3 (0.16 ml, 1.7 mmol) dropwise under N_2 at 0°C to DMF (2 ml). The resulting mixture was stirred at 0°C for 1.5 h. Then, a saturated aqueous NaAcO solution was carefully added and stirred for 4 h. Finally, ethyl acetate was added and the organic phase was washed with water (2 x 20 ml) and LiCl saturated solution (5 x 25 ml). The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was removed under vacuum to afford **186** as a pale brown powder. (0.06 g, 28%) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3416, 3187, 2953, 2927, 2851, 1664, 1628, 1472, 1416, 1263, 1204, 1050, 1025, 776, 561. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.56 (brs, 2H), 9.53 (s, 2H), 7.03 (dd, $J = 4.0, 1.8$ Hz, 2H), 6.49 (dd, $J = 4.0, 1.8$ Hz, 2H), 2.73 – 2.65 (m, 4H), 1.59 – 1.50 (m, 4H), 1.44 – 1.29 (m, 12H), 0.93 – 0.87 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 178.9, 142.2, 133.4, 133.1, 127.6, 122.4, 111.3, 31.6, 30.7, 29.6, 28.3, 22.7, 14.2. Anal. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_1$ Calculated: C71.19 H7.81 N6.39 S7.31, Found: C71.49 H8.17 N6.41 S7.24. m.p.: $124 - 125^\circ\text{C}$.

6.2.17. General procedure for the oxidative coupling of quaterpyrroles
([30]octaphyrin(0.0.0.0.0.0.0.0), **C01-3**)

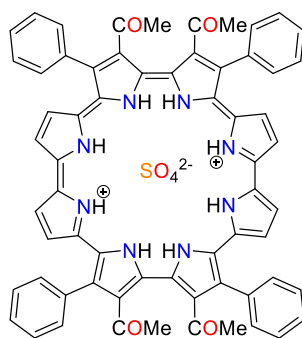


A 250 ml round bottom flask was charged with a stir bar, 170 ml of DCM, and a solution of 0.53 g of FeCl_3 (3.3 mmol) in 40 ml of 1M H_2SO_4 . The resulting biphasic mixture was stirred at 300 rpm, while **QP01 – 3** (0.33 mmol), dissolved in 20 ml of DCM, was added slowly via syringe pump over a period of 5 hours, with the needle submerged into the organic phase. After completion of the addition, the reaction mixture was stirred for 5 more hours. Subsequently, the phases were separated and the organic phase was washed twice with water, brine and finally dried. The crude product was purified via silica gel column chromatography with MeOH:DCM mixtures. The product **C01 – 3** was collected and the solvent was removed under vacuum to yield the pure product.



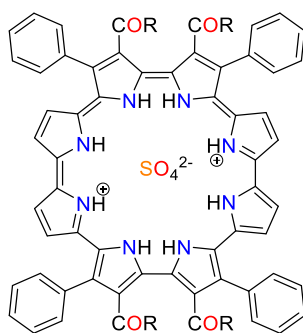
C01

C01 (38%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3422, 2980, 1717, 1560, 1377, 1252, 1083, 1058, 946, 840, 796, 712. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.35 – 10.33 (m, 4H), 9.39 – 9.38 (m, 4H), 8.36 (m, 8H), 7.98 – 7.96 (m, 12H), 4.73 (q, *J* = 7.1 Hz, 8H), 1.44 (t, *J* = 7.1 Hz, 12H), -0.74 (s, 4H), -1.75 (s, 4H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 166.1, 136.6, 132.9, 132.7, 129.4, 128.9, 128.3, 126.0, 124.4, 123.9, 123.4, 121.0, 120.7, 61.7, 14.0. Anal. C₆₇H₅₁N₈O₁₂S₁ Calculated: C67.54 H4.67 N9.27 S2.65, Found: C67.75 H4.71 N8.89 S2.31. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 501 (1.7 · 10⁵), 974 (1.5 · 10⁵).



C02

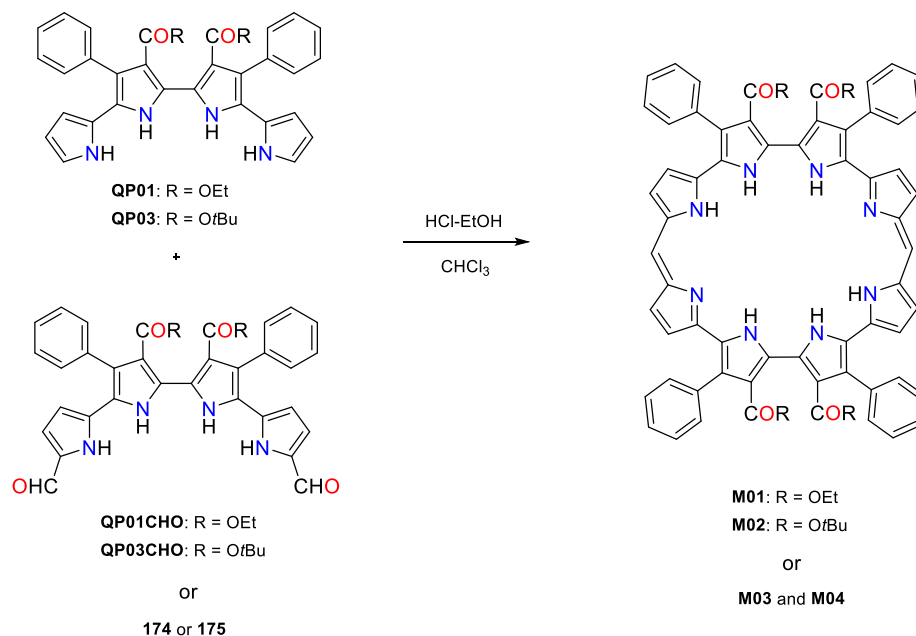
C02 (78%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3427, 2921, 1681, 1556, 1375, 1255, 1057, 943, 748, 720, 678, 646. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.39 (m, 4H), 9.46 (m, 4H), 8.53 – 8.40 (m, 8H), 8.11 – 7.98 (m, 12H), 3.12 (s, 12H), -1.02 (s, 4H), -2.02 (s, 4H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 202.0, 136.8, 132.6, 132.6, 131.4, 129.9, 129.4, 129.2, 126.1, 123.8, 123.7, 121.0, 120.1, 32.9. Anal. C₆₄H₄₈N₈O₈S₁ Calculated: C70.71 H4.26 N10.31 S2.95, Found: C70.57 H4.44 N10.29 S2.94. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 504 (1.2 · 10⁵), 979 (1.7 · 10⁵).



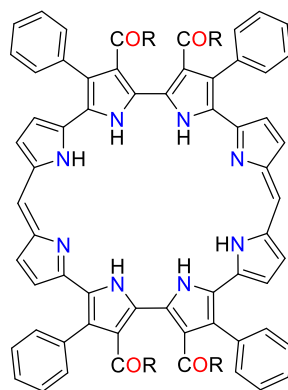
C03, R = OtBu

C03 (31%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3430, 2977, 1706, 1253, 1081, 749, 711. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 10.13 (s, 4H), 9.01 (dd, *J* = 4.4, 2.0 Hz, 4H), 8.38 – 8.11 (m, 8H), 7.90 (dd, *J* = 4.4, 2.0 Hz, 12H), 1.57 (s, 36H), -0.06 (s, 3H), -1.31 (s, 3H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 164.8, 137.9, 132.3, 132.1, 130.1, 128.4, 128.3, 126.1, 125.8, 124.7, 123.8, 120.9, 120.3, 81.8, 28.5. Anal. C₇₆H₇₀N₈S₁ Calculated: C69.18 H5.35 N8.49 S2.43, Found: C69.34 H5.48 N8.14 S2.62. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 501 (1.4 · 10⁵), 980 (1.1 · 10⁵).

6.2.18. General procedure for MacDonald coupling of quaterpyrroles
([32]octaphyrin(1.0.0.0.1.0.0.0) **M01-2**, [24]hexaphyrin(1.0.1.0.0.0) **M03** and
heteroheptaphyrin**M04**)

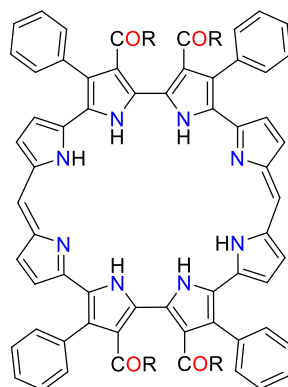


In a 500 ml round bottom flask, **QP01** or **QP03** (50 mg, 0.08 mmol) and other diformylated pyrrole derivate (**QP01CHO**, **QP03CHO**, **185** or **186**, 0.08 mmol) were dissolved in 300 ml of chloroform (CHCl_3). Nitrogen was bubbled through the resulting solution for about 15 min. Two drops of concentrated HCl in 2 ml of ethanol (EtOH) were then added and the reaction mixture stirred for 10 hours while maintaining it under a positive nitrogen atmosphere. The reaction vessel was then opened to the air and stirring was continued for an additional two hours. The solvent was then concentrated under vacuum and washed with NaHCO_3 (2 x 50 ml) and with brine (1 x 50 ml). Solvent was then removed and the remainings were subject to purification via silica column with MeOH:DCM mixtures. The pure fractions were combined, removed the solvent under vacuum and the solid was washed twice with pentane to reach the pure product.



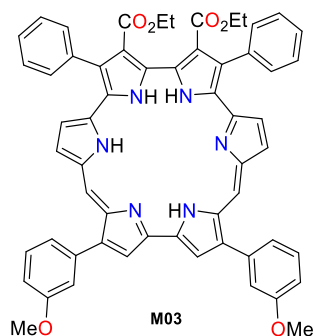
M01: R = OEt

M01 (33%, dark brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3423, 3221, 2980, 1667, 1596, 1443, 1292, 1176, 1102, 1034, 959, 770, 701. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.50 (s, 4H), 11.76 (brs, 2H), 7.40 – 7.23 (m, 20H), 6.95 (s, 2H), 6.80 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H), 5.64 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H), 3.78 (p, *J* = 6.9 Hz, 8H), 0.75 (t, *J* = 7.1 Hz, 12H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 172.7, 155.9, 149.4, 144.7, 140.1, 138.8, 137.6, 136.9, 136.1, 135.3, 134.4, 132.7, 127.4, 124.5, 67.9, 22.8. Anal. C₇₀H₅₆N₈O₈ Calculated: C73.93 H4.96 N9.85, Found: C73.75 H4.89 N9.70. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 411 (3.7 · 10⁴), 483 (2.8 · 10⁴), 558 (3.8 · 10⁴).

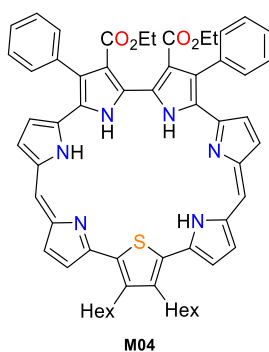


M02: R = OtBu

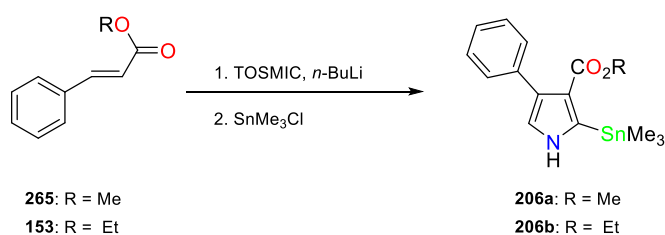
M02 (28%, dark brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3424, 2977, 1663, 1595, 1498, 1144, 743, 701. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.46 (s, 6H), 7.42 – 7.25 (m, 20H), 6.89 (s, 2H), 6.76 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H), 5.57 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H), 1.11 (s, 36H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.2, 147.0, 140.1, 136.1, 131.1, 129.6, 128.5, 128.0, 127.1, 126.4, 125.2, 123.4, 118.4, 117.3, 78.5, 28.1. Anal. C₇₈H₇₂N₈O₈ Calculated: C74.98 H5.81 N8.97, Found: C74.60 H5.67 N8.89. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 407 (4.1 · 10⁴), 486 (3.3 · 10⁴), 562 (4.7 · 10⁴).



M03 (45%, dark red-brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3409, 2924, 1711, 1600, 1430, 1283, 1256, 1196, 1045, 951, 778, 697. ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ: 18.24 (brs, 4H), 7.29 – 7.04 (m, 10H), 6.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.60 (s, 2H), 6.07 (s, 2H), 5.97 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H), 5.28 (s, 2H), 4.62 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H), 3.70 (s, 6H), 3.62 (q, *J* = 7.1 Hz, 8H), 0.79 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, d₆-DMSO) 162.90, 159.21, 134.60, 133.82, 130.45, 130.38, 129.93, 129.62, 127.76, 127.54, 127.08, 123.48, 120.24, 117.24, 115.95, 113.28, 113.22, 58.79, 55.03, 13.30. HRMS (ESI) *m*+1/*z* Calculated for C₅₈H₄₅N₆O₆ 921.3392, found 921.3395. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: CHCl₃: 468 (7.3 · 10⁴). HCl - UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 383 (3.4 · 10⁴), 415 (2.8 · 10⁴), 507 (8.7 · 10⁴), 581 (2.6 · 10⁴).



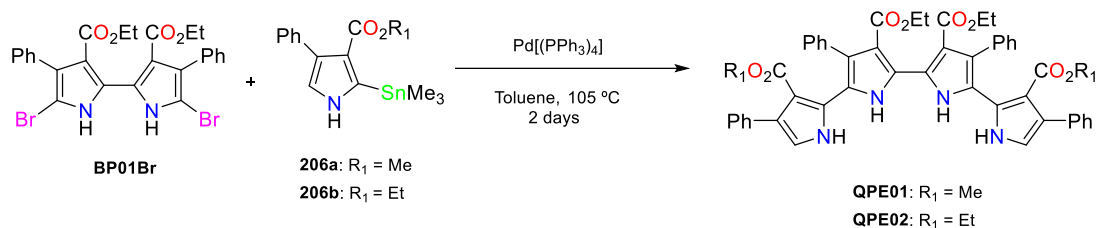
M04 (71%, dark brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 2955, 2926, 2854, 1714, 1621, 1446, 1260, 1096, 1050, 946, 773, 698. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.45 – 7.33 (m, 10H), 6.56 (dd, *J* = 8.2, 4.2 Hz, 4H), 6.34 (s, 2H), 6.24 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 5.56 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 4.15 (brs, 10H), 3.97 (q, *J* = 7.1 Hz, 5H), 2.59 (m, 4H), 1.49 (m, 4H), 1.32 (m, 16H), 1.00 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 0.93 – 0.84 (m, 7H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 163.5, 158.9, 148.5, 144.2, 137.4, 134.8, 134.4, 134.1, 131.9, 130.9, 128.8, 128.3, 127.6, 127.4, 127.2, 123.9, 123.8, 122.9, 119.0, 113.7, 59.7, 31.4, 30.5, 29.5, 28.1, 22.6, 14.0, 13.8. Anal. C₆₀H₆₀N₆O₄S₁ Calculated: C74.97 H6.29 N8.74 S3.34, Found: C74.92 H6.33 N8.72 S3.27. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 364 (2.9 · 10⁴), 489 (6.0 · 10⁴). HCl - UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 404 (3.4 · 10⁴), 523 (8.5 · 10⁴), 599 (4.4 · 10⁴).

6.2.19. Synthesis of a stannylated pyrrole (**206a-b**)

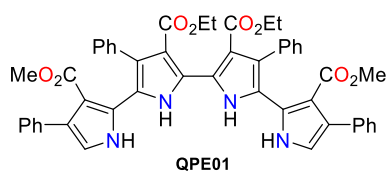
Adapted from Leusen et al.:⁵ *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 10.4 mL, 17 mmol) was added to a solution of TosMIC (1.56 g, 8.0 mmol) in THF (50 mL) at -78 °C. After 5 min of stirring at -78 °C, 16 ml of Me₃SnCl (1 M in THF, 16.0 mmol) was added dropwise. After another 5 min of stirring at -78 °C, a solution of **153** or **265** (1.30 g, 8.0 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise. The temperature of the reaction mixture was allowed to rise to room temperature in 30 min, and stirring was continued for 3 h. The solvent was removed under vacuum and the solid was dissolved with DCM. The mixture was washed with water (2 x 50 mL), brine (1 x 50 mL) and magnesium sulphate was added. The mixture was filtered and the solvent was removed under vacuum. The solid residue was resolved in DCM and filtered through a short neutral alumina column. The solvent was removed and the white solid was washed with pentane (3 x 20 mL), to remove the unreacted cinnamate, to give **206a-b** as a white powder.

206a (52%) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.43 (s, 1H), 7.49 – 7.24 (m, 5H), 6.98 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 0.35 (s, 9H).

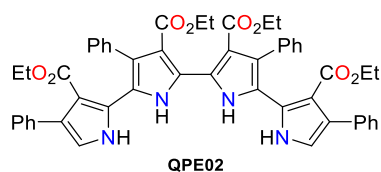
206b (50%) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: δ 8.43 (s, 1H), 7.47 – 7.23 (m, 5H), 6.96 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.19 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.18 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 0.36 (s, 9H).

6.2.20. Synthesis of a room stable temperature quaterpyrrole (**QPE01-2**)

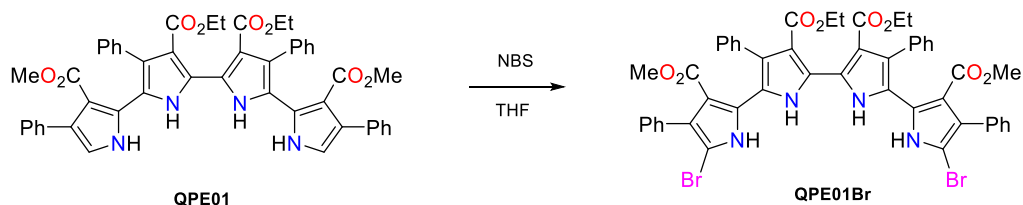
BP01Br (0.25 g, 0.43 mmol) and stannylated derivative **206a-b** (0.41 g, 1.07 mmol) were dissolved in 23 ml of dry toluene. Then the solution was flushed with N₂ 20 min, Pd(PPh₃)₄ (0.22 g, 0.2 mmol) was added and flushed 5 min more. The mixture was heated at 105 °C for 48 hours. Solvent was removed under vacuum and the residue was suspended with ethyl acetate (50 ml) and refluxed for 30 min. The solution was refrigerated, filtered and washed with cold ethyl acetate (R = Me). The product was obtained as a yellow powder. For R = Et, the product was purified by silica column chromatography with AcOEt:DCM as solvents.



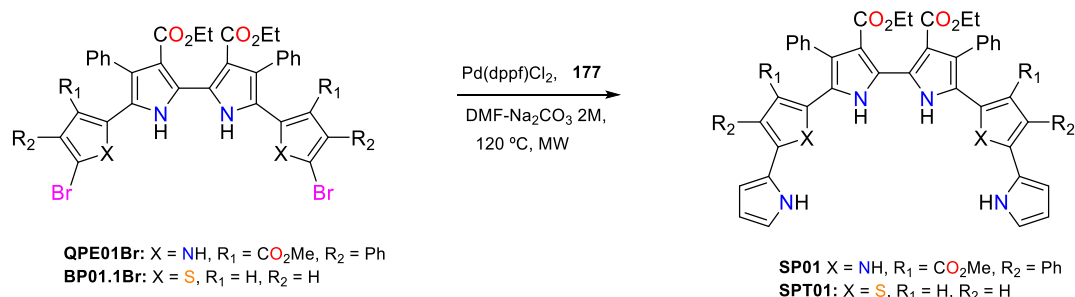
QPE01 (45%, yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3414, 3130, 2984, 2952, 1697, 1417, 1284, 1180, 1124, 1021, 919, 761, 697. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.04 (s, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.52 – 7.27 (m, 20H), 6.42 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 4.02 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 3.61 (s, 6H), 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 167.30, 165.73, 136.27, 135.83, 130.88, 129.59, 129.19, 128.81, 127.77, 127.75, 127.40, 126.84, 126.45, 125.30, 121.30, 117.61, 114.16, 110.07, 60.15, 51.46, 13.65. Anal. C₅₀H₄₂N₄O₈ Calculated: C72.63 H5.12 N6.78, Found: C72.59 H5.39 N6.71. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 338 (2.8 · 10⁴), 385 (2.2 · 10⁴). Fluorescence λ_{max}/nm = 469, Φ_F = 0.48. m.p.: > 250 °C.



QPE02 (32%, yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3411, 3059, 2980, 1682, 1445, 1425, 1175, 1031, 963, 757, 699. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 12.96 (s, 2H), 8.02 (s, 2H), 7.47 (s, 9H), 7.29 (s, 7H), 7.25 – 7.21 (m, 1H), 6.39 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 4.08 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 4.01 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 0.94 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 0.90 – 0.86 (m, 6H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 165.34, 136.27, 136.13, 130.92, 129.77, 129.46, 128.87, 127.82, 127.60, 127.46, 126.56, 126.40, 124.92, 121.31, 117.41, 114.51, 110.22, 60.51, 59.98, 13.71, 13.70. Anal. C₅₂H₄₆N₄O₈ Calculated: C73.05 H5.42 N6.55, Found: C73.06 H5.63 N6.42. m.p.: > 250 °C.

6.2.21. Synthesis of a dibrominated quaterpyrrole (QPE01Br)

QPE01 (0.1 g, 0.12 mmol) was dissolved in 100 ml of dry THF. Then to the solution was added dropwise a solution of NBS (0.044 g, 0.25 mmol) in 5 ml and the solution was stirred overnight. The solvent was removed under vacuum and the solid was suspended in DCM and washed with water (3 x 25ml). Solvent was removed under vacuum and the remaining solid was dried with toluene. The product was suspended with AcOEt and filtered through a nylon filter to give an analytical pure compound **QPE01Br** (0.1 g, 85%) as a yellow powder. IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3394, 3238, 2983, 2950, 1692, 1443, 1285, 1180, 1148, 1032, 962, 767, 700. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.04 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.52 – 7.23 (m, 20H), 4.02 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 3.53 (s, 6H), 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 166.22, 165.52, 135.93, 134.46, 130.58, 130.14, 130.00, 129.04, 128.12, 127.65, 127.06, 126.79, 125.89, 125.73, 120.48, 114.32, 111.60, 100.35, 60.22, 51.58, 13.64. Anal. C₅₀H₄₀Br₂N₄O₈ Calculated: C60.99 H4.09 N5.69, Found: C61.37 H4.34 N5.76. m.p.: > 250 °C.

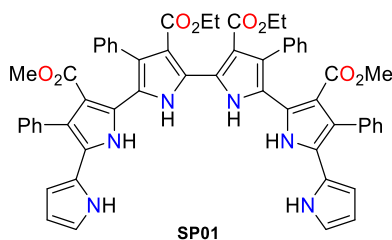
6.2.22. Synthesis of sexipyrrole **SP01** and **SPT01**

QPE01Br or **BP01.1Br** (0.2 mmol) and 1-boc-pyrrole-2-boronic acid (**177**, 0.11 g, 0.51 mmol) were dissolved in 17 ml of dimethylformamide (DMF). Then the solution was flushed with nitrogen 20 min., [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium (II) (0.045 g, 0.061 mmol) was added and flushed 5 min more. A solution of 3 ml of degassed Na₂CO₃ 2 M was added and the mixture was stirred for 1.5 hours at 120 °C in a microwave instrument. The solvent was removed under vacuum and the solid was redissolved in DCM and washed with saturated lithium chloride (5 x 25ml). MgSO₄ was added, the solution was filtered and the solvent was removed under vacuum. Silica gel column chromatography with DCM:AcOEt mixtures was performed in order to achieve the pure product.

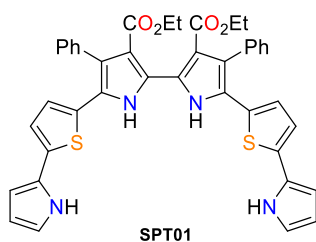
Table 6-4: Absorption and fluorescence properties of **SP01** and **SPT01** in CHCl₃.

Product	Absorption				Fluorescence	
	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max 1}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	$\epsilon_{\max 2}/\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$	λ/nm^a	Φ_F^b
SP01	384	303	$3.1\cdot 10^4$	$1.3\cdot 10^4$	494	0.3
SPT01	429	367	3.4	$3.2\cdot 10^4$	502	0.12

^aEmission spectra were measured with excitation at the maximum absorption of each polymer. ^b Quantum yields were determined in CHCl₃ using a solution of quinine in 0.05M H₂SO₄ ($\Phi_F = 0.546$) as fluorescence standard.



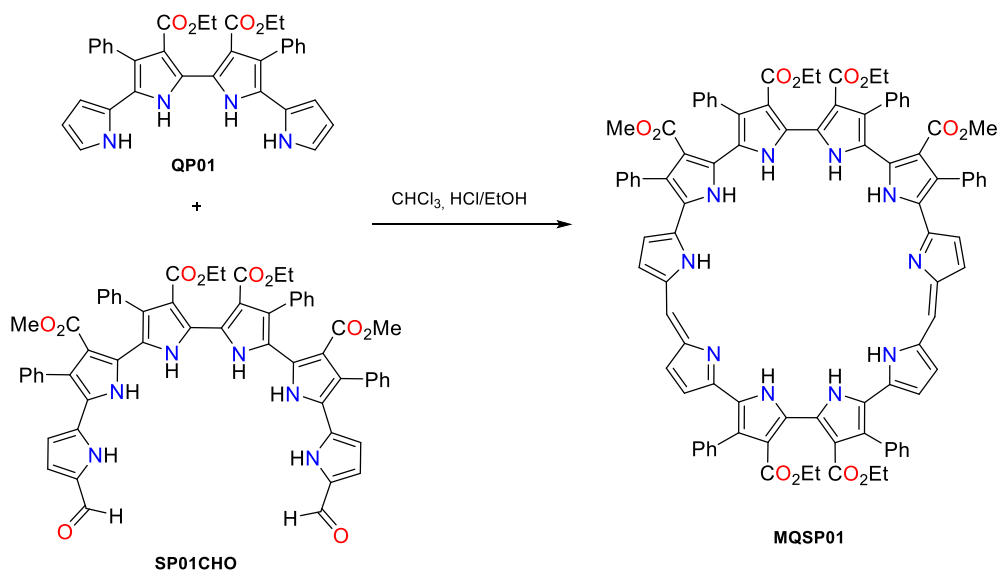
SP01 (68%, yellow-green powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3407, 3058, 2981, 2950, 1711, 1674, 1443, 1281, 1154, 986, 770, 702. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.08 (s, 2H), 8.21 (s, 2H), 7.59 – 7.30 (m, 22H), 6.39 (m, 2H), 6.02 – 5.96 (m, 2H), 5.31 (m, 2H), 4.02 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 3.47 (s, 6H), 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 167.45, 165.05, 136.80, 136.42, 130.69, 130.58, 129.38, 128.87, 128.44, 128.16, 127.38, 126.50, 125.09, 124.08, 122.59, 121.10, 119.84, 118.29, 114.87, 111.16, 108.76, 103.96, 59.95, 51.40, 13.72. Anal. C₅₈H₄₈N₆O₈ Calculated: C72.79 H5.06 N8.78, Found: C72.66 H5.29 N8.39. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 325 (2.5 · 10⁴), 390 (2.7 · 10⁴). m.p.: Decomp. 230 °C.



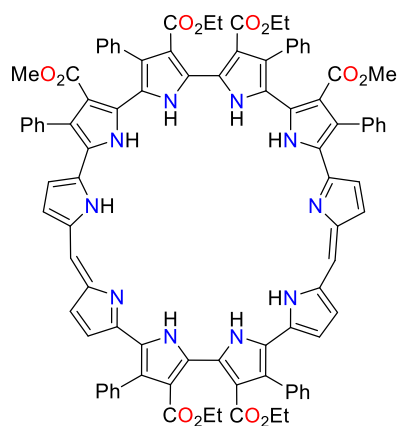
SPT01 (75%, brown-yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3428, 2976, 1659, 1575, 1502, 1475, 1442, 1418, 1386, 1295, 1254, 1224, 1098, 1030, 917, 773, 723, 699. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.14 (s, 2H), 8.19 (s, 2H), 7.45 – 7.29 (m, 10H), 6.95 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 6.74 (td, *J* = 2.7, 1.5 Hz, 2H), 6.29 (ddd, *J* = 3.5, 2.6, 1.4 Hz, 2H), 6.20 (dt, *J* = 3.5, 2.6 Hz, 2H), 4.04 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 0.77 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 168.23, 136.59, 134.61, 131.42, 130.78, 128.49, 127.97, 127.10, 126.46, 125.38, 124.69, 123.68, 120.91, 118.49, 112.25, 109.96, 106.67, 60.66, 13.08. Anal. C₄₂H₃₄N₄O₄S₂ Calculated: C69.78 H4.74 N7.75 S8.87, Found: C69.94 H5.09 N7.93 S8.51. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 367 (3.2 · 10⁴), 429 (3.4 · 10⁴). m.p.: Decomp. 205 °C.

SP01 (0.15 g, 0.16 mmol) was dissolved with 6 ml of anhydrous DMF. Then 0.07 ml (0.115 g, 0.75 mmol) of phosphoryl chloride (POCl_3) were added dropwise. The mixture was stirred and heated at 60 °C during 1 h. After reaching room temperature, the solution was cooled at 0 °C and 10 ml of a half saturated sodium acetate (NaAcO) solution were added. The biphasic mixture was heat at 85 °C during 1 h. After reaching room temperature, the precipitate was filtrated and washed with water. Silica column chromatography ($\text{AcOEt}:\text{DCM}$) was needed to achieve the analytical pure product **SP01CHO**. (0.116 g, 74%) as a yellow powder. IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3412, 2982, 1714, 1653, 1418, 1284, 1033, 768, 702. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 13.14 (s, 2H), 9.23 (s, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.25 (s, 2H), 7.65 – 7.28 (m, 24H), 6.68 (dd, J = 4.0, 2.3 Hz, 2H), 5.35 (dd, J = 4.0, 2.4 Hz, 2H), 4.03 (q, J = 7.1 Hz, 5H), 3.49 (s, 6H), 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 177.60, 166.84, 164.90, 136.46, 134.93, 132.29, 130.93, 130.50, 130.16, 129.65, 129.29, 128.70, 128.23, 128.04, 126.59, 125.72, 124.34, 120.96, 120.52, 120.20, 114.79, 111.95, 106.73, 59.97, 51.44, 13.53. Anal. $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{10}$ Calculated: C71.14 H4.78 N8.30, Found: C70.83 H5.02 N8.08. UV-Vis $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) CHCl_3 : 405 ($6.0 \cdot 10^4$). Fluorescence $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ = 473, Φ_{F} = 0.50. m.p.: > 250 °C.

6.2.24. Synthesis sexipyrrole macrocycles with MacDonald coupling
([40]decaphyrin(1.0.0.0.1.0.0.0.0.0) MQSP01 and
[48]dodecaphyrin(1.0.0.0.0.0.1.0.0.0.0.0) MSP01)

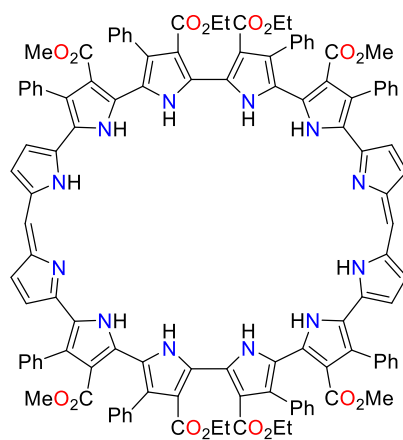


In a 500 ml round bottom flask, **SP01CHO** (45 mg, 0.044 mmol) and other pyrrole derivate (**SP01** or **QP01**, 0.044 mmol) were dissolved in 300 ml of chloroform (CHCl_3). Nitrogen was bubbled through the resulting solution for about 15 min. Two drops of concentrated HCl in 2 ml of ethanol (EtOH) were then added and the reaction mixture stirred for 10 hours while maintaining it under a positive nitrogen atmosphere. The reaction vessel was then opened to the air and stirring was continued for an additional two hours. The solvent was then concentrated under vacuum and washed with NaHCO_3 (2 x 50 ml) and with brine (1 x 50 ml). Solvent was then removed and the remainings were subject to purification via silica column with MeOH:DCM mixtures. The pure fractions were combined, removed the solvent under vacuum and the solid was washed twice with pentane to reach the pure product.



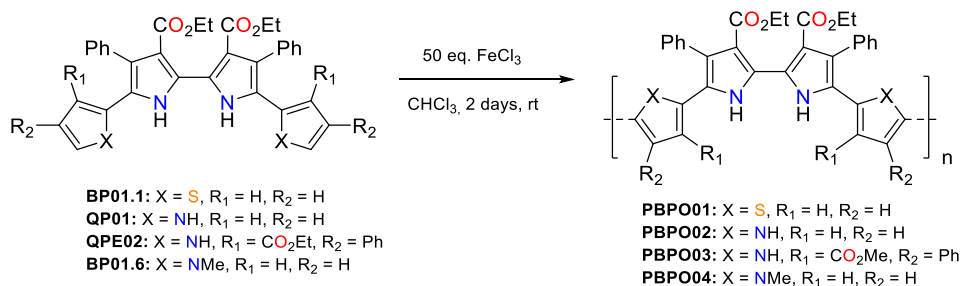
MQSP01

MQSP01 (23%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3425, 2927, 1720, 1620, 1418, 1183, 948, 772, 701. ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO, 110 °C) δ: 13.00 (brs, 1H), 12.65 (s, 2H), 7.41 – 7.14 (m, 35H), 6.79 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H), 6.77 (s, 2H), 6.73 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 6.17 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 5.62 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 3.89 (q, *J* = 7.1 Hz, 5H), 3.77 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 3.23 (s, 12H), 0.84 (t, *J* = 7.1 Hz, 8H), 0.72 (t, *J* = 7.1 Hz, 7H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 163.59, 135.12, 130.80, 128.99, 128.54, 128.15, 127.75, 127.03, 125.45, 122.96, 120.93, 116.05, 115.07, 59.78, 59.35, 29.45, 13.63. HRMS (ESI) *m*+1/*z* Calculated for C₉₄H₇₅N₁₀O₁₂ 1535.5560, found 1535.5593. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 321 (5.1 · 10⁴), 437 (5.4 · 10⁴), 549 (4.7 · 10⁴).



MSP01

MSP01 (18%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3410, 2981, 1715, 1674, 1443, 1280, 1179, 953, 766, 702 ¹H NMR (400 MHz, d₆-DMSO, 80 °C) δ: 12.41 (s, 5H), 11.12 (brs, 5H), 7.23 – 7.12 (m, 40H), 6.73 (s, 2H), 6.72 (d, *J* = 4.2 Hz, 4H), 5.82 (d, *J* = 4.2 Hz, 4H), 3.90 (q, *J* = 7.1 Hz, 8H), 3.30 (s, 12H), 0.81 (t, *J* = 7.1 Hz, 12H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 164.46, 135.20, 134.94, 130.99, 130.60, 128.36, 127.90, 127.65, 127.37, 126.62, 123.46, 121.53, 115.31, 60.18, 51.00, 13.80. HRMS (ESI) *m*+1/*z* Calculated for C₁₁₈H₉₃N₁₂O₁₆ 1933.6827, found 1933.6808. UV-Vis λ_{max}/nm (ε/M⁻¹·cm⁻¹) CHCl₃: 350 (6.4 · 10⁴), 429 (5.3 · 10⁴), 501 (3.3 · 10⁴), 599 (4.1 · 10⁴).

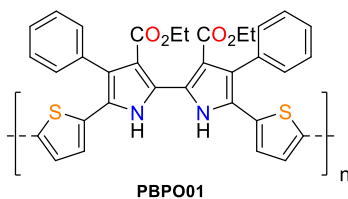
6.2.25. General methodology for obtaining polymers with oxidant coupling (**PBPO01-4**)

BP01.1, **QP01**, **BP01.6** or **QPE02** (1 eq.) was dissolved in 35 ml of dry chloroform and anhydrous FeCl₃ (50 eq.) was added in portions, then the solution was stirred for 2 days at room temperature under nitrogen. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained solid was suspended in methanol and refluxed 20 min. The mixture was filtrated and solid washed with methanol to eliminate the FeCl₃. The obtained solid was refluxed with THF and filtered to remove the insoluble part of the polymer. The filtrate was concentrated and the product was precipitated with the addition of methanol. Precipitate was cooled at 5 °C overnight and filtered to reach a solid polymer.

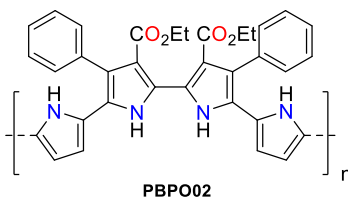
Table 6-5: **PBPO01-4** properties of weight, absorbance and fluorescence in THF.

Polymer	M _w ^a	M _n ^a	PDI ^a	Absorbance ^b	Emission ^c	Quantum Yield ^d
PBPO01	2300	1000	2.21	457	507	0.12
PBPO02	2300	1100	2.18	369	512	<0.01
PBPO03	46000	22000	2.08	376	500	<0.01
PBPO04	2600	1100	2.46	408	499	0.04

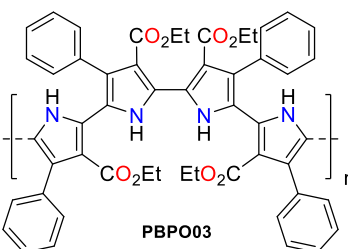
^a Estimated from GPC (eluent THF, polystyrene standards). ^b All spectra were recorded in THF at a concentration of 0.1 mg/ml. ^c Emission spectra were measured with excitation at the maximum absorption of each polymer. ^d Quantum yields were determined in THF using a solution of quinine in 0.05M H₂SO₄ (Φ_F = 0.546) as fluorescence standard.



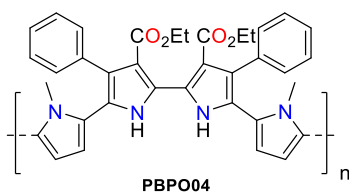
PBPO01 (17%, dark brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3432, 2924, 1658, 1418, 1181, 1063, 930, 794, 770, 699. ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ: 12.31 (m, 2H), 7.49 – 7.35 (m, 6H), 7.30 – 7.15 (m, 6H), 6.97 (m, 2H), 3.83 (m, 4H), 0.83 (m, 6H). UV-VIS: λ_{max} = 457 nm, absorption up to 515 nm.



PBPO02 (5%, dark solid) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3413, 2926, 1719, 1548, 1465, 1384, 1269, 1184, 1093, 1022, 968, 843, 795, 771, 700. UV-VIS: λ_{max} = 369 nm, absorption up to 600 nm.

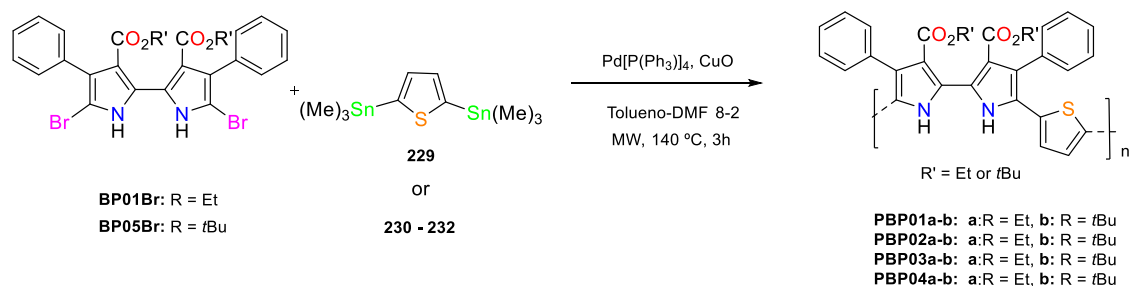


PBPO03 (21%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3405, 3057, 2978, 1713, 1673, 1498, 1444, 1281, 1176, 1030, 869, 766, 699. ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ: 12.64 – 12.50 (m, 2H), 11.74 – 11.70 (m, 2H), 7.80 – 6.35 (m, 20H), 4.14 – 3.73 (m, 8H), 1.30 – 0.52 (m, 12H). UV-VIS: λ_{max} = 376 nm, absorption up to 575 nm.



PBPO4 (21%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3433, 2922, 1669, 1614, 1448, 1419, 1174, 1020, 863, 756, 695. ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ: 12.53 (brs, 1H), 9.20 – 8.98 (m, 2H), 7.64 – 7.36 (m, 6H), 4.34 – 3.86 (m, 10H), 1.18 (m, 6H). UV-VIS: λ_{max} = 408 nm, absorption up to 600 nm.

6.2.26. Synthesis of polymers with Stille coupling of 5,5'-dibrominated-2,2'-bipyrrole (**PBP01-4a-b**)

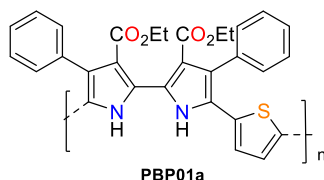


BP01Br or **BP05Br** (0.15 g, 0.16 mmol), diestannylated derivative **229 – 232** (0.2 mmol) and CuO (0.026 g, 0.33 mmol) were dissolved in a solution of 16 ml of dry toluene and 4 ml of dry DMF. Then the solution was flushed with N₂ 20 min, Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 0.1 mmol) was added and flushed 5 min more. The mixture was stirred for 3 hours at 140 °C in a microwave instrument. Solvent was removed under vacuum and the remaining solid was suspended in MeOH and filtered. Solid was extracted with Cy, MeOH, acetone and THF in a Soxhlet extractor 12 hours with each solvent. THF fraction was concentrated under vacuum, precipitated with MeOH and filtered to reach the larger polymer chains.

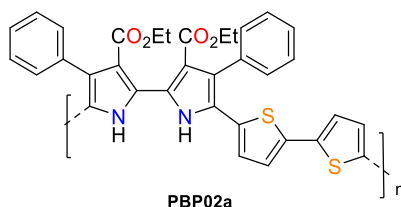
Table 6-6: PBP01-4a-b properties of weight, absorbance and fluorescence in THF.

Polymer	M _w ^a	M _n ^a	PDI ^a	Absorbance ^b	Emission ^c	Quantum Yield ^d
PBP01a	2900	1900	1.49	458	510	0.07
PBP02a	1500	1100	1.42	463	513	0.15
PBP03a	1900	1200	1.60	512	528	0.12
PBP04a	2800	2000	1.37	411	460	0.37
PBP01b	2800	2100	1.35	454	507	0.13
PBP02b	2500	1700	1.44	468	520	0.08
PBP03b	1900	1200	1.56	513	526	0.15
PBP04b	3300	2100	1.53	409	463	0.38

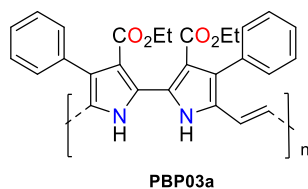
^a Estimated from GPC (eluent THF, polystyrene standards). ^b All spectra were recorded in THF at a concentration of 0.01mg/ml. ^cEmission spectra were measured with excitation at the maximum absorption of each polymer. ^d quantum yields were determined in THF using a solution of quinine in 0.05M H₂SO₄ (Φ_F = 0.546) as fluorescence standard.



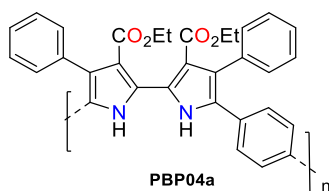
PBP01a (22%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3431, 3059, 2980, 2927, 1658, 1417, 1307, 1181, 1033, 911, 804, 769, 698. ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ: 12.50 – 11.88 (m, 1H), 7.72 – 6.79 (m, 6H), 4.01 – 3.63 (m, 2H), 0.95 – 0.55 (m, 3H). UV-VIS: λ_{max} = 458 nm, absorption up to 550 nm.



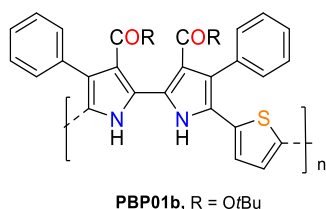
PBP02a (10%, dark brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3432, 3061, 2980, 2926, 1659, 1499, 1418, 1309, 1181, 1033, 912, 794, 698. ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ: 12.44 – 12.19 (m, 1H), 7.79 – 6.74 (m, 7H), 4.01 – 3.66 (m, 2H), 1.04 – 0.60 (m, 3H). UV-VIS: λ_{max} = 463 nm, absorption up to 550 nm.



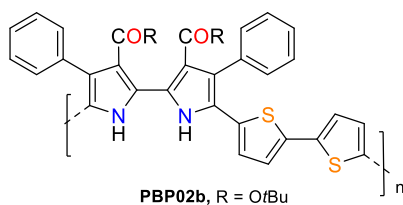
PBP03a (7%, brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3431, 3056, 2980, 2926, 1659, 1505, 1418, 1305, 1264, 1179, 1032, 950, 795, 772, 700. ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ: 12.26 – 12.08 (m, 1H), 7.60 – 7.06 (m, 5H), 6.74 (brs, 1H), 3.81 (brs, 2H), 0.86 (brs, 3H). UV-VIS: λ_{max} = 512 nm, absorption up to 600 nm.



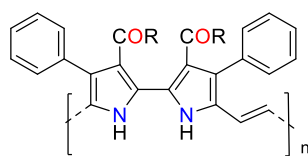
PBP04a (9%, dark brown-yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3424, 3055, 2983, 2926, 2853, 1660, 1576, 1498, 1421, 1385, 1309, 1181, 1033, 951, 840, 795, 772, 700. ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ: 12.07 (m, 1H), 7.65 – 6.89 (m, 7H), 3.93 – 3.73 (m, 2H), 0.91 – 0.74 (m, 3H). UV-VIS: λ_{max} = 411 nm, absorption up to 500 nm.



PBP01b (22%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3435, 3060, 2978, 2929, 1657, 1579, 1498, 1407, 1312, 1207, 1146, 1031, 988, 849, 808, 772, 698. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.00 – 13.67 (m, 1H), 7.46 – 7.27 (m, 4H), 7.22 – 7.19 (m, 1H), 6.93 – 6.85 (m, 1H), 1.18 – 1.07 (m, 9H). UV-VIS: λ_{max} = 454 nm, absorption up to 550 nm.

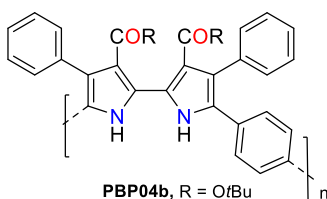


PBP02b (11%, dark brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3435, 3061, 2976, 2924, 2852, 1655, 1577, 1496, 1406, 1312, 1145, 911, 849, 792, 772, 698. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.09 – 14.04 (m, 1H), 7.69 – 7.27 (m, 4H), 6.94 – 6.79 (m, 2H), 1.17 (brs, 9H). UV-VIS: λ_{max} = 468 nm, absorption up to 550 nm.



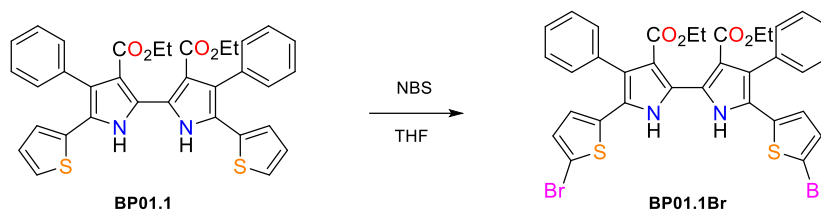
PBP03b, R = OtBu

PBP03b (20%, brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3431, 2977, 2929, 1658, 1504, 1411, 1307, 1145, 1037, 951, 912, 795, 753, 699. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.53 – 13.44 (m, 1H), 7.71 – 7.26 (m, 4H), 7.13 – 6.82 (m, 1H), 6.56 (brs, 1H), 1.04 (brs, 9H). UV-VIS: λ_{max} = 409 nm, absorption up to 600 nm.

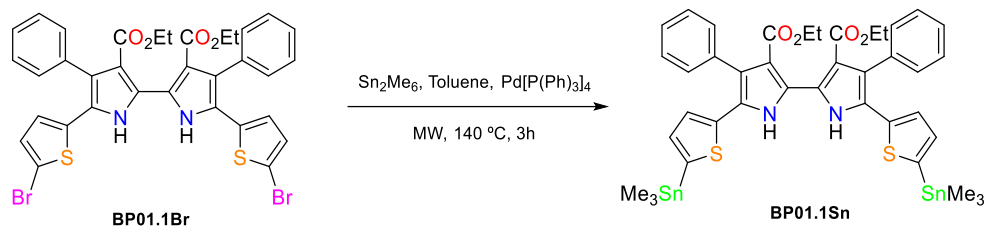


PBP04b, R = OtBu

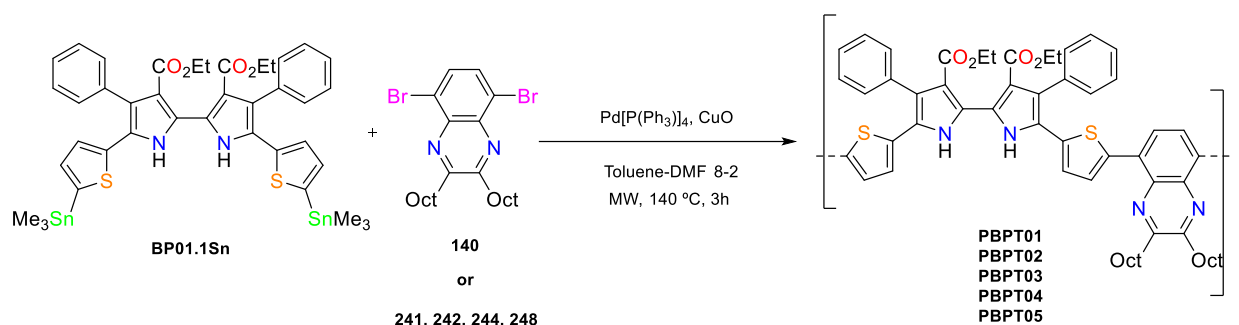
PBP04b (11%, dark brown-yellow powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3430, 2978, 2926, 2854, 1656, 1573, 1499, 1409, 1313, 1208, 1146, 1032, 986, 952, 911, 774, 699. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 13.66 (brs, 1H), 7.72 – 7.27 (m, 5H), 7.09 (brs, 1H), 1.14 (brs, 9H). UV-VIS: λ_{max} = 408 nm, absorption up to 500 nm.

6.2.27. Synthesis of a dibrominated BP01.1 (BP01.1Br)

BP01.1 (0.4 g, 6.7 mmol) was dissolved in 50 ml of dry THF. Then to the solution was added dropwise a solution of NBS (0.87 g, 4.90 mmol) in 10 ml of dry THF and the solution was stirred overnight. The solvent was removed under vacuum and the solid was suspended in DCM and washed with water (3 x 25ml). Solvent was removed under vacuum and dried with toluene. The remaining solid was suspended in AcOEt and filtered through a nylon filter to achieve the analytical pure compound **BP01.1Br** (0.48 g, 95%) as a yellow powder. IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3455, 2981, 1650, 1502, 1443, 1420, 1187, 1070, 1030, 966, 914, 805, 772, 697. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.20 (s, 2H), 7.46 – 7.27 (m, 10H), 6.89 (m, 4H), 4.03 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 0.76 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H). ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ: 167.63, 135.86, 135.61, 130.52, 129.28, 128.46, 128.01, 127.24, 125.75, 124.21, 122.82, 112.18, 111.74, 60.65, 13.23. Anal. C₃₄H₂₆ Br₂N₂O₄S₂ Calculated: C54.41 H3.49 N3.73 S8.54, Found: C54.72 H3.44 N3.66 S8.58. mp.: >250 °C.

6.2.28. Synthesis of a distannylated bipyrrrole derivative (**BP01.1Sn**)

BP01.1Br (0.125 g, 0.17 mmol) and Sn_2Me_6 (0.135 g, 0.42 mmol) were dissolved in 13 ml of dry toluene. Then the solution was flushed with N_2 20 min, $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (0.04 g, 0.2 mmol) was added and flushed 5 min more. The mixture was stirred for 3 hours at 140 °C in a microwave instrument. The mixture was filtered to separate the precipitated catalyst and the solvent was removed under reduced pressure to obtain a brown oil. The product **BP01.1Sn** was used in the next synthetic step without further purification (Quantitative Yield, brown-orange solid), but the product could be obtained analytical pure with AcOEt recrystallization. IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3432, 3052, 2984, 2922, 1653, 1580, 1497, 1475, 1435, 1416, 1384, 1355, 1182, 1115, 1033, 909, 803, 770, 699. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.03 (s, 2H), 7.40 – 7.30 (m, 10H), 7.09 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 6.99 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 4.04 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 0.76 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 0.29 (s, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ : 168.26, 139.94, 136.90, 136.43, 135.16, 130.76, 128.36, 127.82, 126.82, 125.29, 124.95, 124.45, 112.23, 60.55, 13.09, -8.23. Anal. $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Sn}_2$ Calculated: C52.31 H4.83 N3.05 S6.98, Found: C54.66 H4.61 N2.99 S6.85.

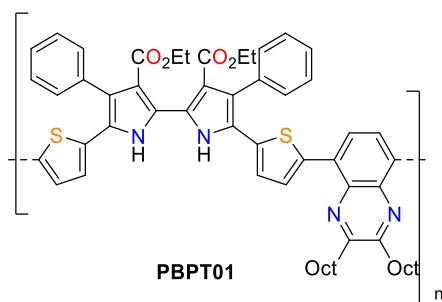
6.2.29. Synthesis of polymers with **BP01.1Sn** and dibrominated derivatives (**PBPT01-5**)

BP01.1Sn (0.15 g, 0.16 mmol), dibrominated derivative **140**, **241**, **242**, **254** or **248** (0.2 mmol) and CuO (0.026 g, 0.33 mmol) were dissolved in a solution of 16 ml of dry toluene and 4 ml of dry DMF. Then the solution was flushed with N₂ 20 min, Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 0.1 mmol) was added and flushed 5 min more. The mixture was stirred for 3 hours at 140 °C in a microwave instrument. Solvent was removed under vacuum and the remaining solid was suspended in MeOH and filtered. Solid was extracted with Cy, MeOH, acetone and THF in a Soxhlet extractor 12 hours with each solvent. THF fraction was concentrated under vacuum, precipitated with MeOH and filtered to reach the larger polymer chains.

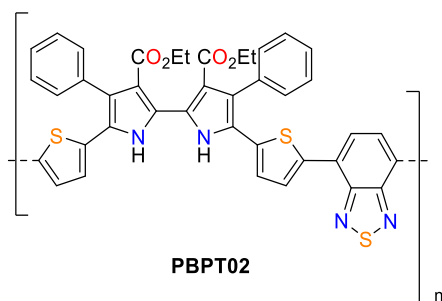
Table 6-7: PBPT01-5 properties of weight, absorbance and fluorescence in THF.

Polymer	M _w ^a	M _n ^a	PDI ^a	Absorbance ^b	Emission ^c	Quantum Yield ^d
PBPT01	5800	3100	1.84	495	608	0.03
PBPT02	2300	1200	1.94	469	512	<0.01
PBPT03	2400	1400	1.77	471	532	0.12
PBPT04	3200	1700	1.83	457	512	0.09
PBPT05	3600	2000	1.8	459	513	0.12

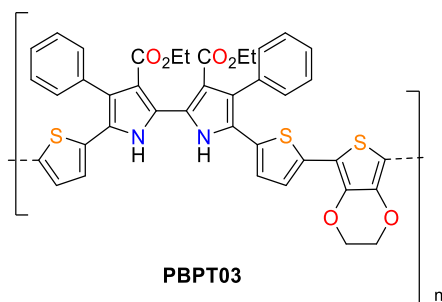
^a Estimated from GPC (eluent THF, polystyrene standards). ^b All spectra were recorded in THF at a concentration of 0.01 mg/ml. ^c Emission spectra were measured with excitation at the maximum absorption of each polymer. ^d Quantum yields were determined in THF using a solution of quinine in 0.05M H₂SO₄ (Φ_F = 0.546) as fluorescence standard.



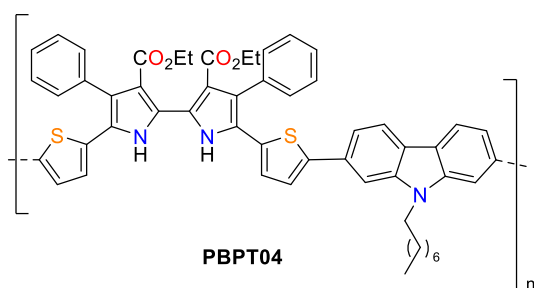
PBPT01 (9%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3433, 3059, 2924, 2853, 1658, 1567, 1466, 1418, 1181, 1097, 1033, 911, 802, 770, 698. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.17 (brs, 1H), 7.93 – 7.61 (m, 2H), 7.47 – 7.29 (m, 4H), 7.10 – 6.78 (m, 2H), 4.12 – 3.95 (m, 2H), 3.01 (brs, 2H), 1.86 (brs, 2H), 1.25 (brs, 10H), 0.98 – 0.65 (m, 6H). λ_{max} = 495 nm, absorption up to 650 nm.



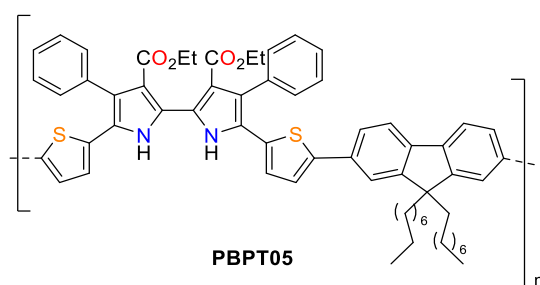
PBPT02 (20%, dark powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3431, 3057, 2980, 2848, 1658, 1579, 1418, 1385, 1310, 1181, 1032, 911, 873, 903, 770, 747. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.21 (m, 1H), 8.05 – 7.31 (m, 5H), 6.96 (m, 3H), 4.06 (brs, 2H), 0.791 (brs, 3H). λ_{max} = 469 nm, absorption up to 700 nm.



PBPT03 (17%, dark brown-orange powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3433, 3059, 2980, 2926, 1658, 1578, 1501, 1418, 1308, 1181, 1086, 1033, 913, 801, 770, 699. ¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO) δ: 12.30 (brs, 1H), 7.28 (m, 5H), 4.27 (brs, 2H), 3.83 (brs, 2H), 0.83 (brs, 3H). λ_{max} = 471 nm, absorption up to 550 nm.



PBPT04 (20%, dark brown powder) IR (KBr pellet)/cm⁻¹: 3433, 3058, 2925, 2853, 1658, 1418, 1311, 1181, 1033, 911, 797, 770, 698. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 14.18 (m, 1H), 7.56 – 7.27 (m, 8H), 7.22 – 6.72 (m, 5H), 4.05 (m, 2H), 1.45 – 0.45 (m, 20H). λ_{max} = 457 nm, absorption up to 575 nm.



PBPT05 (11%, dark brown powder) IR (KBr pellet)/ cm^{-1} : 3432, 3059, 2926, 2853, 1658, 1418, 1309, 1181, 1033, 911, 801, 770, 698. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.17 (brs, 1H), 7.52 – 7.12 (m, 8H), 6.85 (m, 2H), 4.04 (m, 2H), 1.90 (brs, 2H), 1.42 – 0.35 (m, 18H). λ_{max} = 459 nm, absorption up to 575 nm.

6.3. Voltamperometric studies

6.3.1. Cyclic voltammetry of BP01

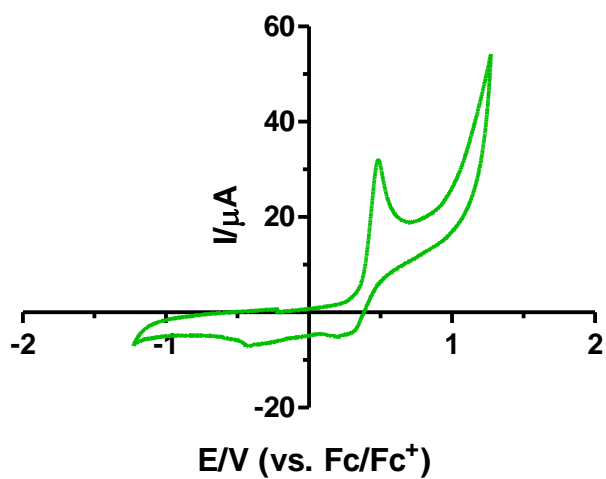


Figure 6-1: Cyclic voltammetry of BP01 at 20 mv/s.

6.3.2. Cyclic voltammetry of BP01.1

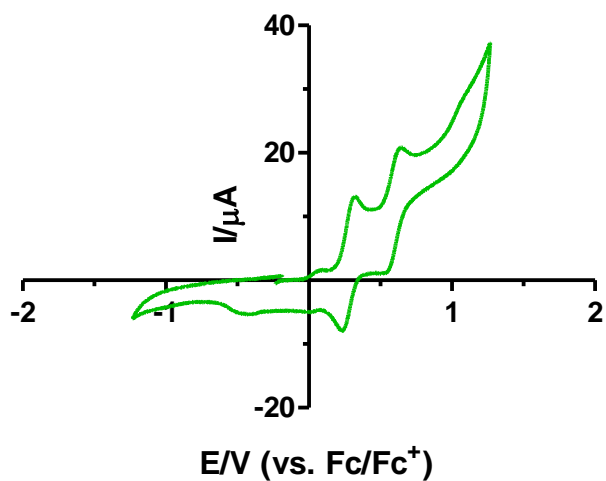


Figure 6-2: Cyclic voltammetry of BP01.1 at 20 mv/s.

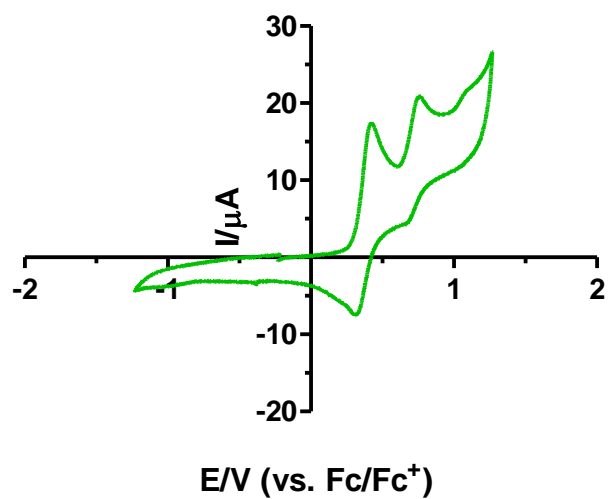
6.3.3. Cyclic voltammetry of BP01.2

Figure 6-3: Cyclic voltammetry of BP01.2 at 20 mV/s.

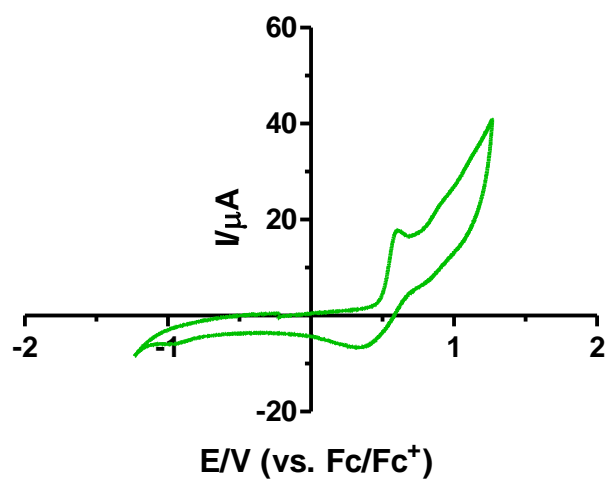
6.3.4. Cyclic voltammetry of BP01.3

Figure 6-4: Cyclic voltammetry of BP01.3 at 20 mV/s.

6.3.5. Cyclic voltammetry of BP01.4

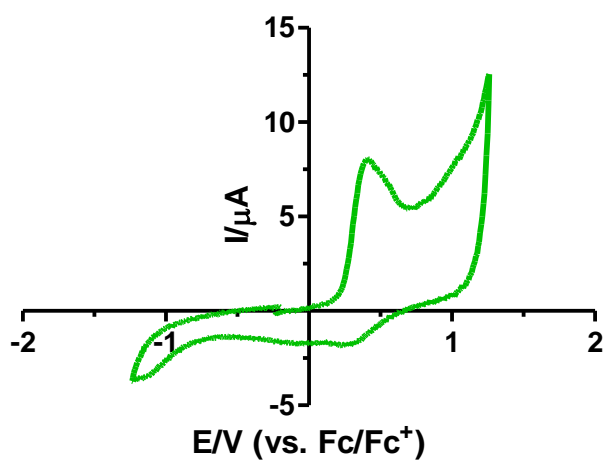


Figure 6-5: Cyclic voltammetry of BP01.4 at 20 mV/s.

6.3.6. Cyclic voltammetry of BP02

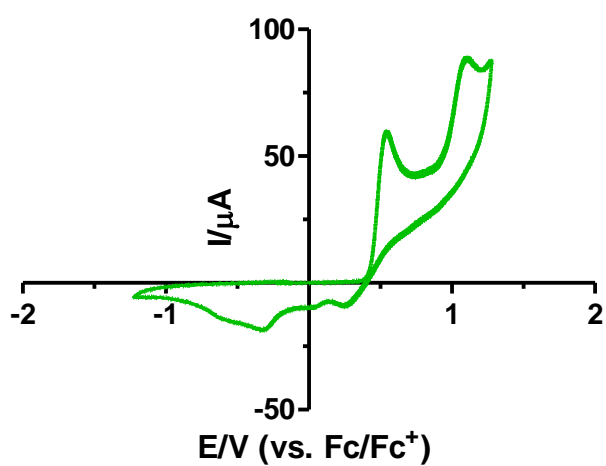
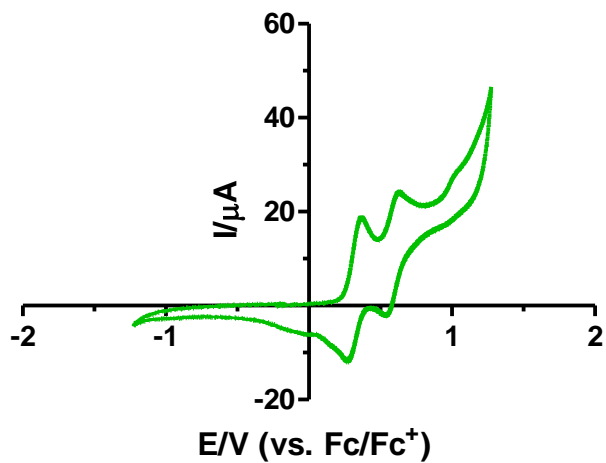
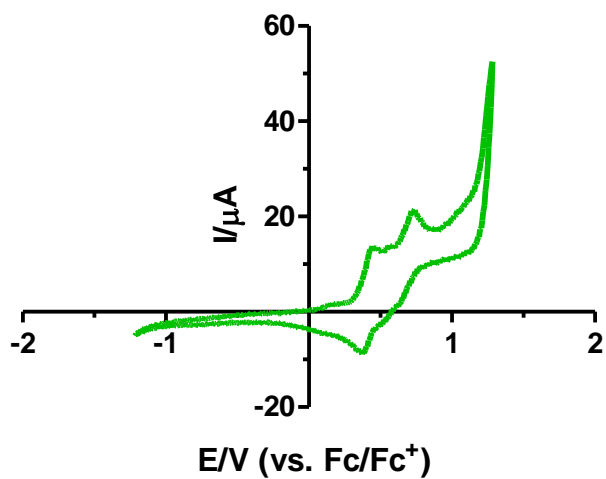


Figure 6-6: Cyclic voltammetry of BP02 at 20 mV/s.

6.3.7. Cyclic voltammetry BP02.1Figure 6-7: Cyclic voltammetry of **BP02.1** at 20 mV/s.6.3.8. Cyclic voltammetry of BP02.2Figure 6-8: Cyclic voltammetry of **BP02.2** at 20 mV/s.

6.3.9. Cyclic voltammetry BP02.5

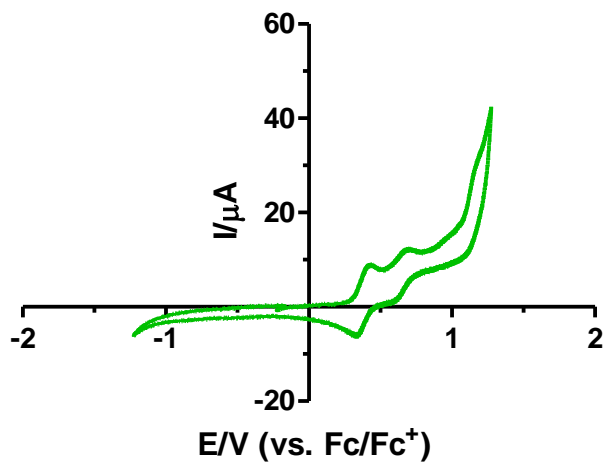


Figure 6-9: Cyclic voltammetry of **BP02.5** at 20 mv/s.

6.3.10. Cyclic voltammetry of BP02.6

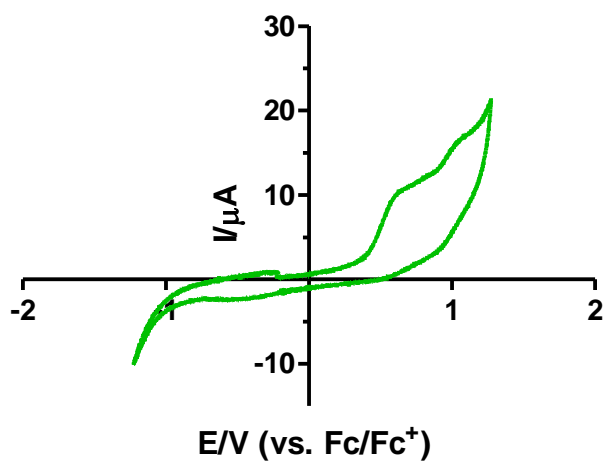


Figure 6-10: Cyclic voltammetry of **BP02.6** at 20 mv/s.

6.4. GPC/SEC analysis of polymers

6.4.1. GPC/SEC for **PBPO01-4**

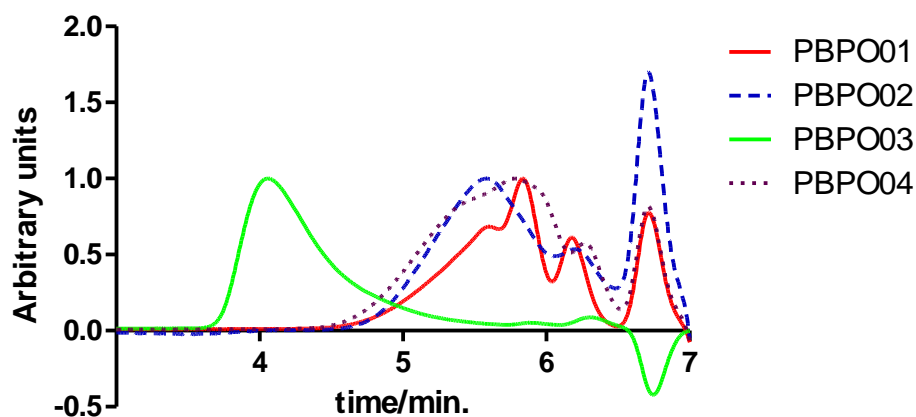


Figure 6-11: GPC/SEC for **PBPO01-4**.

6.4.2. GPC/SEC for **PBP01-4a**

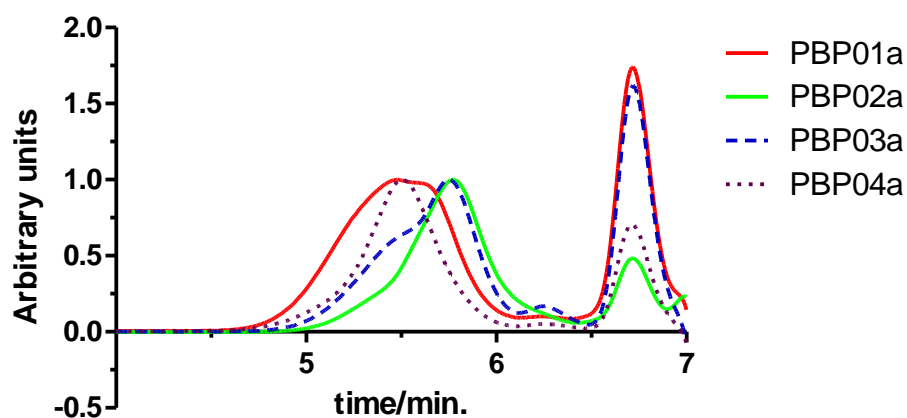


Figure 6-12: GPC/SEC for **PBP01-4a**.

6.4.3. GPC/SEC for **PBP01-4b**

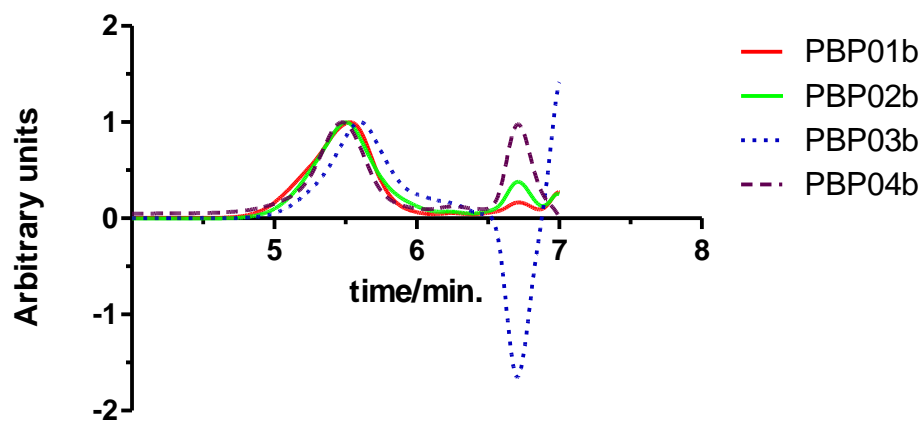


Figure 6-13: GPC/SEC for **PBP01-4b**.

6.4.4. GPC/SEC for **PBPT01-5**

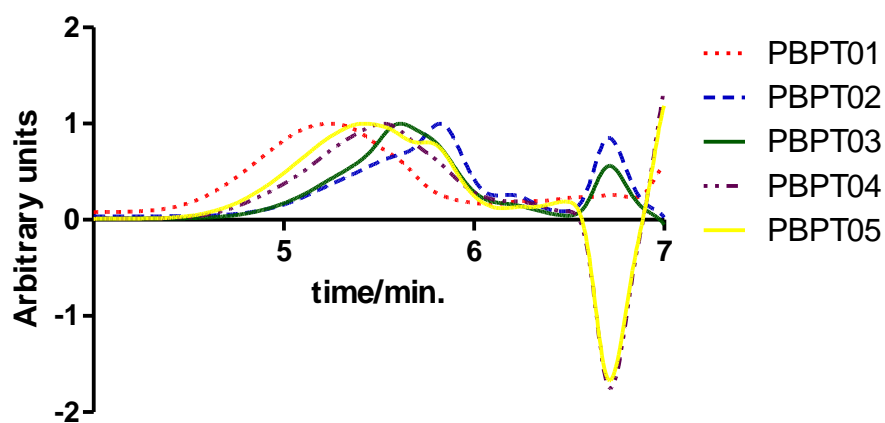
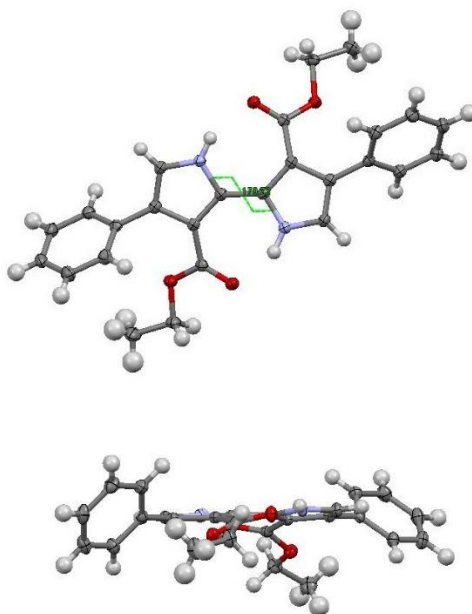


Figure 6-14: GPC/SEC for **PBPT01-5**.

6.5. X-Ray diffraction analyses

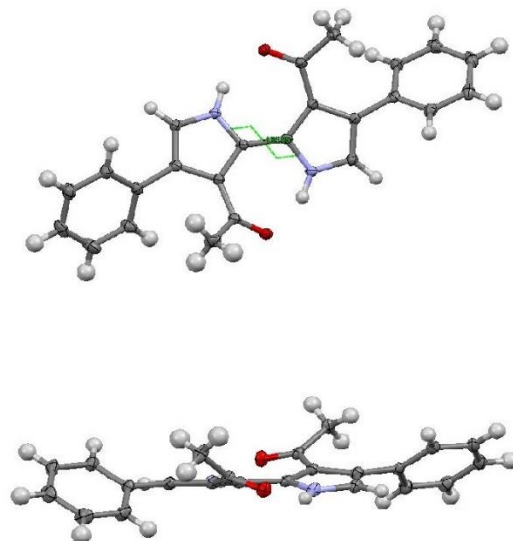
6.5.1. Crystal data and structure refinement for **BP01**



Bond precision: C-C = 0.0018 Å Wavelength=1.54178
 Cell: a=8.1443 (16) b=18.723 (4) c=14.403 (3)
 alpha=90 beta=98.79 (3) gamma=90
 Temperature: 293 K

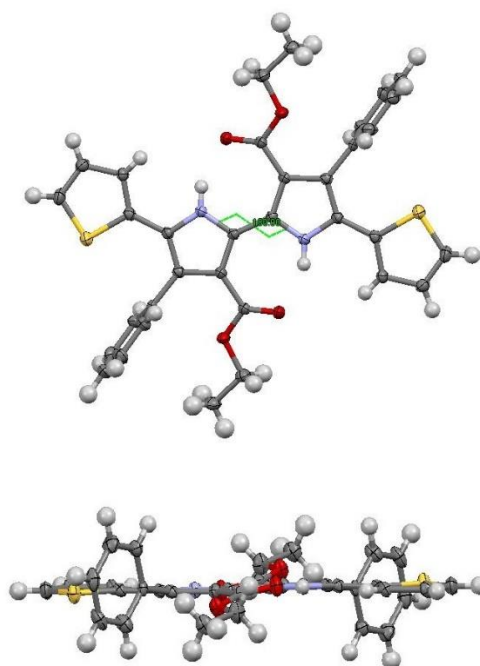
	Calculated	Reported
Volume	2170.5 (8)	2170.4 (8)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	-P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₄	?
Sum formula	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₄	C ₅₂ H ₄₈ N ₄ O ₈ SiO
Mr	428.47	856.94
D _x , g cm ⁻³	1.311	1.311
Z	4	2
Mu (mm ⁻¹)	0.722	0.722
F ₀₀₀	904.0	904.0
F ₀₀₀ '	906.78	
h, k, l _{max}	10, 23, 17	9, 22, 17
N _{ref}	4240	4079
T _{min} , T _{max}		
T _{min} '		
Correction method=	Not given	
Data completeness=	0.962	Theta(max)= 71.802
R(reflections)=	0.0379 (3834)	wR2(reflections)= 0.1054 (4079)
S =	1.143	N _{par} = 306

6.5.2. Crystal data and structure refinement for BP02



Bond precision: C-C = 0.0017 Å Wavelength=1.54178
 Cell: a=16.851 (3) b=7.4122 (15) c=29.556 (6)
 alpha=90 beta=92.11 (3) gamma=90
 Temperature: 293 K

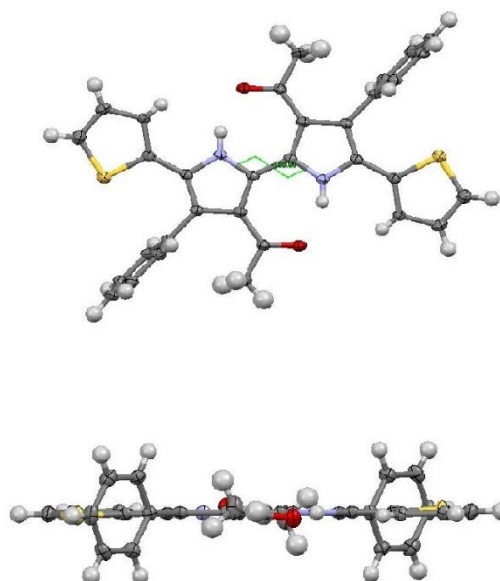
	Calculated	Reported
Volume	3689.1 (12)	3689.0 (13)
Space group	C 2/c	C 2/c
Hall group	-C 2yc	-C 2yc
Moiety formula	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂	?
Sum formula	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂
Mr	368.42	368.42
D _x , g cm ⁻³	1.327	1.327
Z	8	8
Mu (mm ⁻¹)	0.678	0.678
F ₀₀₀	1552.0	1552.0
F ₀₀₀ '	1556.50	
h, k, l _{max}	20, 9, 36	20, 9, 36
N _{ref}	3651	3488
T _{min} , T _{max}		
T _{min} '		
Correction method=	Not given	
Data completeness=	0.955	Theta (max)= 72.201
R (reflections)=	0.0367 (3189)	wR ₂ (reflections)= 0.1037 (3488)
S =	1.091	N _{par} = 270

6.5.3. Crystal data and structure refinement for BP01.1

Bond precision: C-C = 0.0036 Å Wavelength=1.54178
 Cell: a=8.3504(17) b=9.7370(19) c=10.996(2)
 alpha=113.60(3) beta=93.04(3) gamma=114.01(3)
 Temperature: 293 K

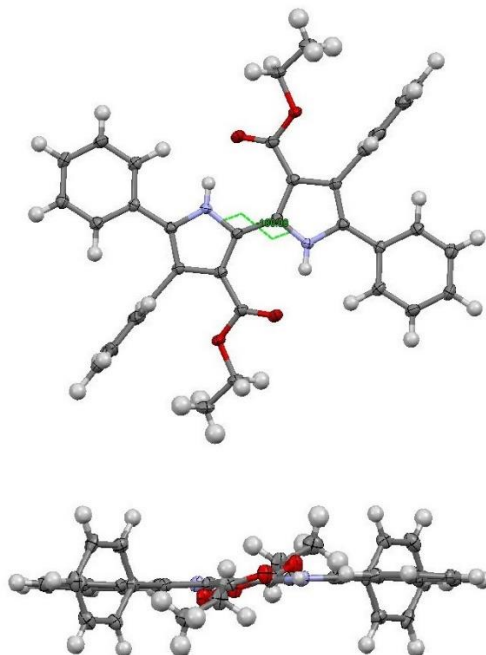
	Calculated	Reported
Volume	723.1(4)	723.0(3)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ S ₂	?
Sum formula	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ S ₂	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ S ₂
Mr	592.70	592.70
Dx, g cm ⁻³	1.361	1.361
Z	1	1
Mu (mm ⁻¹)	2.016	1.972
F000	310.0	310.0
F000'	311.50	
h,k,lmax	10,11,13	10,11,13
Nref	2811	2601
Tmin,Tmax		
Tmin'		
Correction method=	Not given	
Data completeness=	0.925	Theta(max)= 71.309
R(reflections)=	0.0468(1991)	wR2(reflections)= 0.1439(2601)
S =	1.135	Npar= 201

6.5.4. Crystal data and structure refinement for BP02.1



Bond precision: C-C = 0.0024 Å Wavelength=1.54178
 Cell: a=17.218 (3) b=7.9622 (16) c=19.240 (4)
 alpha=90 beta=104.57 (3) gamma=90
 Temperature: 293 K

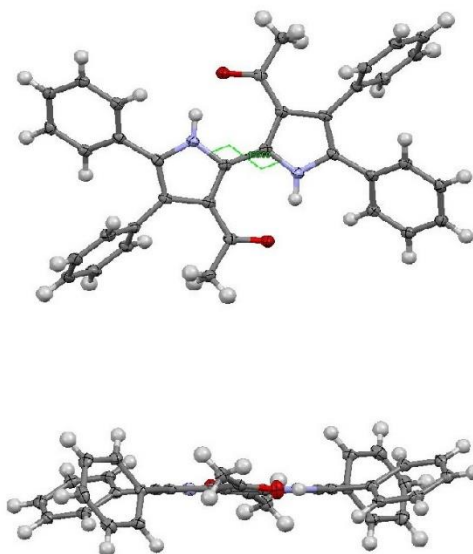
	Calculated	Reported
Volume	2552.9 (9)	2552.9 (9)
Space group	C 2/c	C 2/c
Hall group	-C 2yc	-C 2yc
Moiety formula	C32 H24 N2 O2 S2	?
Sum formula	C32 H24 N2 O2 S2	C32 H24 N2 O2 S2
Mr	532.65	532.65
Dx, g cm ⁻³	1.386	1.386
Z	4	4
Mu (mm ⁻¹)	2.160	2.160
F000	1112.0	1112.0
F000'	1117.48	
h, k, lmax	21, 9, 23	21, 9, 23
Nref	2496	2367
Tmin, Tmax		
Tmin'		
Correction method=	Not given	
Data completeness=	0.948	Theta (max)= 71.651
R(reflections)=	0.0423 (2296)	wR2(reflections)= 0.1133 (2367)
S =	1.094	Npar= 183

6.5.5. Crystal data and structure refinement for BP01.2

Bond precision: C-C = 0.0049 Å Wavelength=1.54178
 Cell: a=8.1471(16) b=10.160(2) c=11.105(2)
 alpha=63.34(3) beta=68.96(3) gamma=66.76(3)
 Temperature: 293 K

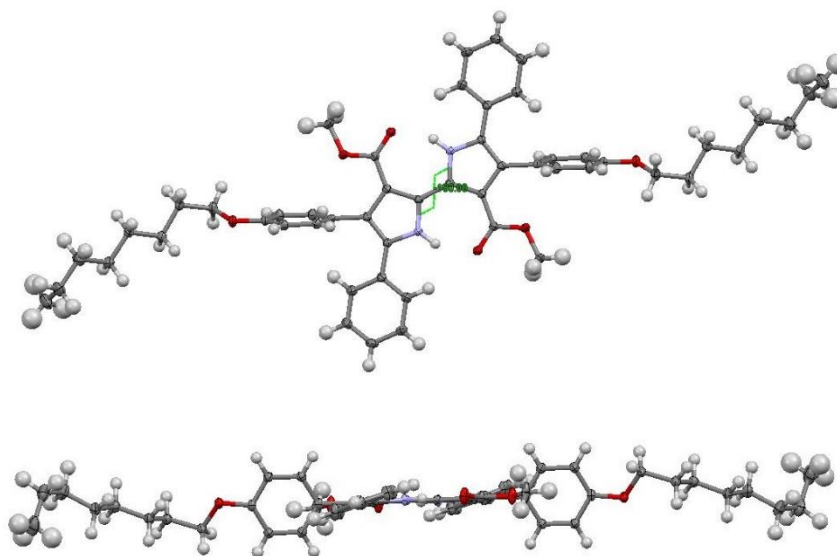
	Calculated	Reported
Volume	736.1(3)	736.1(4)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C ₃₈ H ₃₂ N ₂ O ₄	?
Sum formula	C ₃₈ H ₃₂ N ₂ O ₄	C ₃₈ H ₃₂ N ₂ O ₄
Mr	580.66	580.65
Dx, g cm ⁻³	1.310	1.310
Z	1	1
Mu (mm ⁻¹)	0.679	0.679
F ₀₀₀	306.0	306.0
F ₀₀₀ '	306.90	
h, k, lmax	10, 12, 13	10, 12, 13
Nref	2916	2690
Tmin, Tmax		
Tmin'		
Correction method=	Not given	
Data completeness=	0.922	Theta(max)= 72.440
R(reflections)=	0.0604(2061)	wR2(reflections)= 0.1834(2690)
S =	1.122	Npar= 212

6.5.6. Crystal data and structure refinement for BP02.2



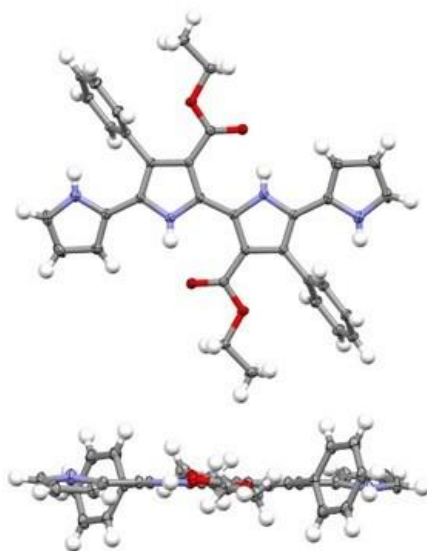
Bond precision: C-C = 0.0020 Å Wavelength=1.54178
 Cell: a=6.5772 (13) b=7.5890 (15) c=26.575 (5)
 alpha=90 beta=92.72 (3) gamma=90
 Temperature: 293 K

	Calculated	Reported
Volume	1325.0 (4)	1325.0 (5)
Space group	P 21/c	P 21/c
Hall group	-P 2ybc	-P 2ybc
Moiety formula	C36 H28 N2 O2	?
Sum formula	C36 H28 N2 O2	C36 H28 N2 O2
Mr	520.60	520.60
Dx, g cm ⁻³	1.305	1.305
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	0.635	0.635
F000	548.0	548.0
F000'	549.54	
h, k, lmax	8, 9, 32	8, 9, 32
Nref	2589	2314
Tmin, Tmax		
Tmin'		
Correction method=	Not given	
Data completeness=	0.894	Theta (max)= 71.530
R(reflections)=	0.0443 (1984)	wR2(reflections)= 0.1136 (2314)
S =	0.970	Npar= 194

6.5.7. Crystal data and structure refinement for BP03.2

Bond precision: C-C = 0.0021 Å Wavelength=1.54178
 Cell: a=13.109 (3) b=10.350 (2) c=16.408 (3)
 alpha=90 beta=94.59 (3) gamma=90
 Temperature: 293 K

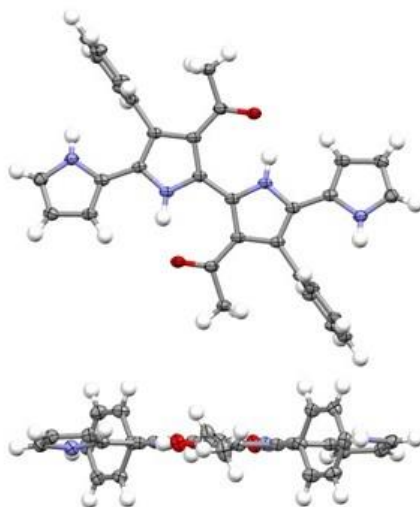
	Calculated	Reported
Volume	2219.1 (8)	2219.1 (8)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	-P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C ₅₂ H ₆₀ N ₂ O ₆	?
Sum formula	C ₅₂ H ₆₀ N ₂ O ₆	C ₅₂ H ₆₀ N ₂ O ₆
Mr	809.02	809.02
D _x , g cm ⁻³	1.211	1.211
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	0.620	0.595
F ₀₀₀	868.0	868.0
F ₀₀₀ '	870.48	
h, k, l _{max}	16, 12, 20	15, 12, 20
N _{ref}	4335	4213
T _{min} , T _{max}		
T _{min} '		
Correction method=	Not given	
Data completeness=	0.972	Theta (max)= 71.487
R (reflections)=	0.0508 (3713)	wR2 (reflections)= 0.1429 (4213)
S =	1.054	N _{par} = 291

6.5.8. Crystal data and structure refinement for QP01

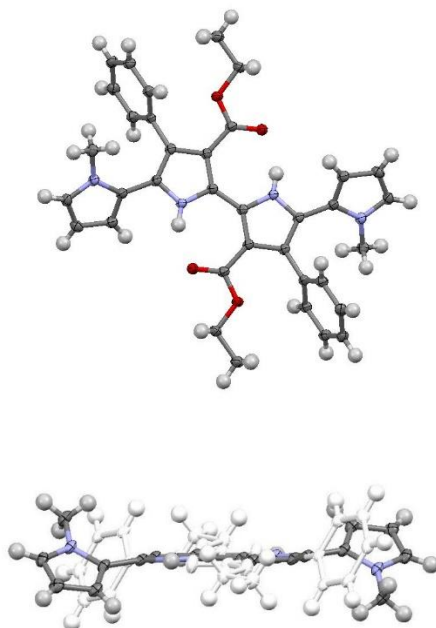
Bond precision: C-C = 0.0020 Å Wavelength=1.54178
Cell: a=7.3964 (15) b=23.302 (5) c=16.073 (3)
alpha=90 beta=94.05 (3) gamma=90
Temperature: 123 K

	Calculated	Reported
Volume	2763.3 (10)	2763.4 (10)
Space group	P 21/c	P 21/c
Hall group	-P 2ybc	-P 2ybc
Moiety formula	C34 H30 N4 O4	?
Sum formula	C34 H30 N4 O4	C34 H30 N4 O4
Mr	558.62	558.62
Dx, g cm ⁻³	1.343	1.343
Z	4	4
Mu (mm ⁻¹)	0.721	0.692
F000	1176.0	1176.0
F000'	1179.54	
h, k, lmax	9, 28, 19	9, 28, 19
Nref	5231	5095
Tmin, Tmax	0.984, 0.993	0.796, 1.000
Tmin'	0.871	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.796
Tmax=1.000 AbsCorr = MULTI-SCAN
Data completeness= 0.974 Theta(max)= 70.060
R(reflections)= 0.0490 (4854) wR2(reflections)= 0.1391 (5095)
S = 1.032 Npar= 390

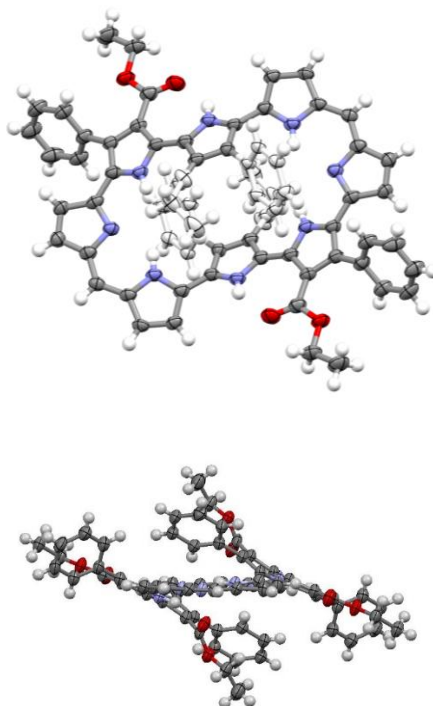
6.5.9. Crystal data and structure refinement for QP02

Bond precision:	C-C = 0.0031 Å	Wavelength=1.54178
Cell:	a=16.098 (3) b=8.0852 (16) c=19.417 (4)	
	alpha=90 beta=103.12 (3) gamma=90	
Temperature:	123 K	
	Calculated	Reported
Volume	2461.3 (9)	2461.3 (9)
Space group	C 2/c	C 2/c
Hall group	-C 2yc	-C 2yc
Moiety formula	C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₂	?
Sum formula	C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₂	C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₂
Mr	498.57	498.57
D _x , g cm ⁻³	1.345	1.345
Z	4	4
Mu (mm ⁻¹)	0.682	0.653
F ₀₀₀	1048.0	1048.0
F ₀₀₀ '	1051.01	
h, k, lmax	19, 10, 24	19, 9, 24
Nref	2428	2383
Tmin, Tmax	0.962, 0.968	0.380, 1.000
Tmin'	0.937	
Correction method=	# Reported T Limits: Tmin=0.380	
Tmax=1.000 AbsCorr =	MULTI-SCAN	
Data completeness=	0.981	Theta(max)= 72.612
R(reflections)=	0.0527 (2022)	wR2(reflections)= 0.1506 (2383)
S =	1.119	Npar= 184

6.5.10. Crystal data and structure refinement for BP01.5

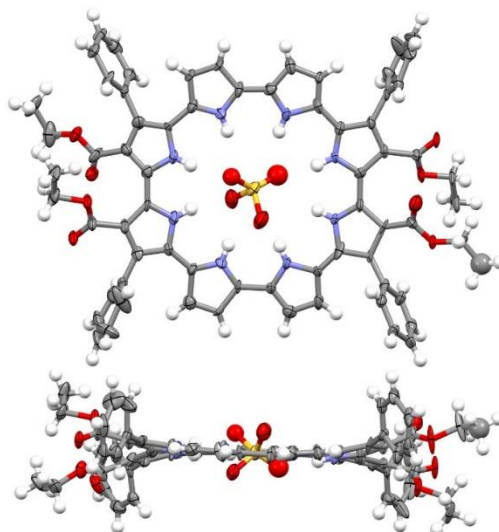
Bond precision: C-C = 0.0023 Å Wavelength=1.54178
Cell: a=7.1613(5) b=12.8111(9) c=17.3676(12)
alpha=105.549(3) beta=97.342(3) gamma=100.162(3)
Temperature: 123 K

	Calculated	Reported
Volume	1485.00(18)	1485.00(18)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C36 H34 N4 O4	?
Sum formula	C36 H34 N4 O4	C36 H34 N4 O4
Mr	586.67	586.67
Dx, g cm ⁻³	1.312	1.312
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	0.696	0.668
F000	620.0	620.0
F000'	621.84	
h, k, lmax	8, 15, 21	8, 15, 21
Nref	5937	5547
Tmin, Tmax	0.961, 0.967	0.755, 1.000
Tmin'	0.935	
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.755		
Tmax=1.000 AbsCorr = MULTI-SCAN		
Data completeness=	0.934	Theta(max)= 73.045
R(reflections)=	0.0553(5237)	wR2(reflections)= 0.1555(5547)
S =	1.054	Npar= 402

6.5.11. Crystal data and structure refinement for M01

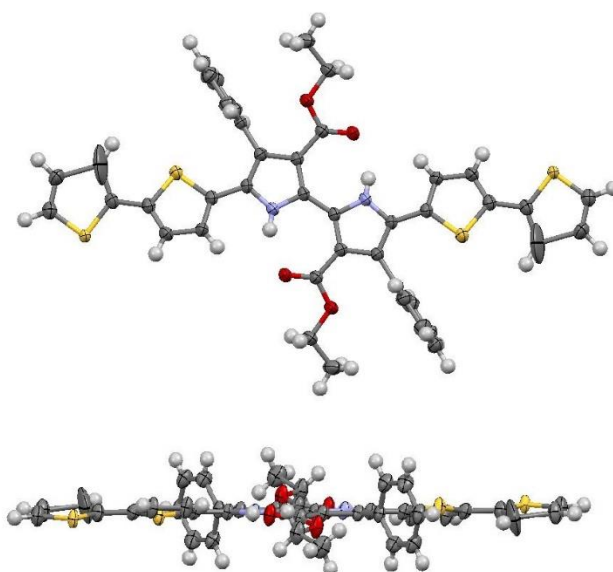
Bond precision: C-C = 0.0065 Å Wavelength=1.54178
 Cell: a=11.446(2) b=13.451(3) c=22.036(4)
 alpha=98.71(3) beta=104.30(3) gamma=98.36(3)
 Temperature: 123 K

	Calculated	Reported
Volume	3189.9(13)	3190.0(12)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C70 H56 N8 O8	?
Sum formula	C70 H56 N8 O8	C70 H56 N8 O8
Mr	1137.23	1137.22
Dx, g cm ⁻³	1.184	1.184
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	0.636	0.610
F000	1192.0	1192.0
F000'	1195.61	
h, k, lmax	13, 16, 26	13, 16, 26
Nref	11273	10458
Tmin, Tmax	0.941, 0.994	0.696, 1.000
Tmin'	0.941	
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.696		
Tmax=1.000 AbsCorr = MULTI-SCAN		
Data completeness=	0.928	Theta(max)= 66.584
R(reflections)=	0.0986(7572)	wR2(reflections)= 0.3166(10458)
S =	1.140	Npar= 775

6.5.12. Crystal data and structure refinement for C01

Bond precision: C-C = 0.0263 Å Wavelength=1.54178
Cell: a=37.780 (8) b=8.9173 (18) c=26.953 (5)
alpha=90 beta=133.41 (3) gamma=90
Temperature: 123 K

	Calculated	Reported
Volume	6597 (4)	6596 (3)
Space group	C c	C c
Hall group	C -2yc	C -2yc
Moiety formula	C ₆₈ H ₅₆ N ₈ O ₈ , O ₄ S, 2(C H C ₁₃)	?
Sum formula	C ₇₀ H ₅₈ Cl ₆ N ₈ O ₁₂ S	C ₇₀ H ₅₈ Cl ₆ N ₈ O ₁₂ S
Mr	1448.01	1448.00
D _x , g cm ⁻³	1.458	1.458
Z	4	4
Mu (mm ⁻¹)	3.260	3.206
F ₀₀₀	2992.0	2992.0
F ₀₀₀ '	3010.16	
h, k, l _{max}	45, 10, 32	45, 10, 32
N _{ref}	12081 [6043]	8079
T _{min} , T _{max}	0.715, 0.968	0.667, 1.000
T _{min} '	0.502	
Correction method= # Reported T Limits: T _{min} =0.667		
T _{max} =1.000 AbsCorr = MULTI-SCAN		
Data completeness=	1.34/0.67	Theta(max)= 68.231
R(reflections)=	0.1172 (4864)	wR ₂ (reflections)= 0.3225 (8079)
S =	1.146	N _{par} = 882

6.5.13. Crystal data and structure refinement for BP01.6

Bond precision: C-C = 0.0039 Å Wavelength=1.54187
 Cell: a=8.9391(18) b=10.221(2) c=10.899(2)
 alpha=67.60(3) beta=75.16(3) gamma=82.42(3)
 Temperature: 293 K

	Calculated	Reported
Volume	889.3(4)	889.3(4)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C42 H32 N2 O4 S4	?
Sum formula	C42 H32 N2 O4 S4	C42 H32 N2 O4 S4
Mr	756.94	756.93
Dx, g cm ⁻³	1.413	1.413
Z	1	1
Mu (mm ⁻¹)	2.838	2.785
F000	394.0	394.0
F000'	396.31	
h, k, lmax	10, 11, 12	10, 11, 12
Nref	2718	2602
Tmin, Tmax		
Tmin'		

Correction method= Not given
 Data completeness= 0.957 Theta(max)= 60.973
 R(reflections)= 0.0427(2100) wR2(reflections)= 0.1199(2602)
 S = 0.998 Npar= 264

6.6. Bibliography

- (1) Sánchez-García, D.; Borrell, J. I.; Nonell, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 77–79.
- (2) Spreti, N.; Brinchi, L.; Germani, R.; Vincenza Mancini, M.; Savelli, G. *European J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 4379–4384.
- (3) Motiur Rahman, A. F. M.; Ali, R.; Jahng, Y.; Kadi, A. A. *Molecules* **2012**, *17*, 571–583.
- (4) Falcó, J. L.; Borrell, J. I.; Teixidó, J. *Mol. Divers.* **2000**, *6*, 85–92.
- (5) Dijkstra, H. P.; Ten Have, R.; Van Leusen, A. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5332–5338.

7. Conclusiones

7. Conclusiones

- Siguiendo la metodología descrita por Sánchez-García y col. se han preparado nuevos 2,2'-bipirroles (**BP01-6**) con presencia de cadenas octílicas en *para* del grupo fenilo, presente en las posiciones 4,4', y con cetonas o ésteres en las posiciones 3,3'. A partir de estos productos se ha obtenido el derivado 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol (**BP01-5Br**) por tratamiento de 2,2'-bipirroles con NBS en THF a temperatura ambiente, en todos los casos con un rendimiento superior al 75%.
- Se han obtenido oligómeros del 2,2'-bipirrol mediante reacciones de química organometálica por reacción del derivado 5,5'-dibromo-2,2'-bipirrol con derivados organoestánicos (Reacción de Stille, **BP01.1-4**, **BP02.1-2**, **BP03.1-4** y **BP04.1-2**) y organoboranos (Reacción de Suzuki, **BP02.5-6** y **BP04.5-6**). Se ha realizado un estudio mediante espectrofotometría de absorción UV-vis, de fluorescencia, de estabilidad térmica por TGA y también un estudio de su comportamiento electroquímico con la realización de las voltamperometrías cíclicas. También se han obtenido monocristales de calidad suficiente para un estudio de difracción de rayos X de algunos de los oligómeros. Los resultados obtenidos en dichos estudios hacen prever que los oligómeros obtenidos tienen potenciales aplicaciones en la química de macrociclos y de polímeros por sus propiedades ópticas y eléctricas.
- Se ha obtenido el primer cuaterpirrol (**QP01-3**) estable a temperatura ambiente y reactivo al mismo tiempo, por reacción del derivado dibromado del 2,2'-bipirrol con un derivado borónico comercial del pirrol (**177**). El cuaterpirrol es estable en forma sólida a temperatura ambiente y puede almacenarse durante meses a baja temperatura. Su estabilidad química ha permitido la obtención de monocristales para difracción de rayos X, el cual ha verificado la estructura de éste y la planaridad que presenta el sistema.
- Se han obtenido diversas porfirinas expandidas por reacciones de acoplamiento de MacDonald del cuaterpirrol con diferentes derivados diformilados (**M01-4**), y también ciclo[n]pirroles (**C01-2**) por acoplamiento oxidante del cuaterpirrol en un sistema bifásico DCM-H₂SO₄ 1M. Estos productos presentan aplicaciones potenciales en el campo de los sensores de aniones como también en el campo de la absorción de luz para celdas solares debido a sus propiedades ópticas.

- Siguiendo el esquema de obtención del cuaterpirrol, se ha obtenido un sexipirrol (**SP01**) mediante la formación de un cuaterpirrol dibromado (**QPE01Br**) estable a temperatura ambiente, y con la posterior reacción de acoplamiento de Suzuki con un derivado borónico comercial del pirrol (**177**). La obtención del sexipirrol ha permitido el desarrollo de dos nuevas porfirinas expandidas que contienen el sexipirrol en su estructura, la decafirina (**MQSP01**) y la dodecafirina (**MSP01**), se trata de las porfirinas expandidas más grandes en contener un sexipirrol. Las pruebas preliminares realizadas sobre **MQSP01** y **MSP01** sugieren que éstas son capaces de complejar diferentes aniones, pues se observa un cambio de color y un desplazamiento batocrómico en su espectro de absorción al tratarlos con diferentes ácidos.
- Se han desarrollado polímeros conjugados del 2,2-bipirrol mediante cuatro metodologías distintas: mediante reacciones de acoplamiento organometálico entre el derivado dibromado del 2,2'-bipirrol y diferentes derivados diestannilados comerciales (Ruta **A**, **PBP01-4a-b**). También se han desarrollado polímeros conjugados del 2,2'-bipirrol mediante la formación de un derivado diestannilado (**BP01.1Sn**) y el posterior acoplamiento con derivados dibromados de diversos grupos aceptores como el benzotiadiazol o la quinoxalina (Ruta **B**, **PBPT01-5**). Por último, se ha realizado la polimerización con un agente oxidante (Ruta **C**, **PBPO01-4**) o electroquímicamente (Ruta **D**) de diversos productos obtenidos en los capítulos 2, 3 y 4 de la presente Tesis. Las propiedades ópticas y eléctricas de estos polímeros habrían de permitir su aplicación en celdas solares como polímeros donores o como polímeros conductores en circuitos impresos.
- Se ha estudiado el comportamiento de los polímeros **PBP01a**, **PBPT02**, **PBPT03** y **PBPO04** frente a diversos aniones, dónde se ha observado una selectividad frente al anión F⁻. La valoración del polímero **PBO04** frente al monómero **BP01.5** muestra que se tiene un aumento de un orden de magnitud en la constante de decaimiento de la fluorescencia en el caso del polímero.

Publicaciones y Patentes

- Anguera, Gonzalo; Sánchez-García, David. **Conjugated polymers: synthesis and applications in optoelectronics**. *Afinidad* (2014), 71(568), 251-262 ISSN: 0001-9704.
- Anguera, Gonzalo; Kauffmann, Brice; Borrell, Jose I.; Borros, Salvador; Sánchez-García, David. **Quaterpyrroles as Building Blocks for the Synthesis of Expanded Porphyrins**. *Organic Letters* (2015), 17(9), 2194-2197. DOI:10.1021/acs.orglett.5b00767
- Anguera, Gonzalo; Kauffmann, Brice; Matarín, Joan; Borrell, Jose I.; Sánchez-García, David. **Synthesis and characterization of 2,2'-bipyrrole oligomers**. (In preparation).
- Anguera, Gonzalo; Texidó, Robert; Borrós, Salvador; Sánchez-García, David. **Polymer synthesis from quaterpyrrole and bipyrrole derivatives**. (In preparation).
- Sánchez-García, David; Anguera, Gonzalo; Borrel, José I.; Borrós, Salvador. **Copolímeros conjugados binarios del 2,2'-bipirrol, procedimiento para su preparación**. Solicitud de patente 201300496, España 2013.

Congresos

- **3rd International Symposium Frontiers in Polymer Science**, May 21 – 23, 2013, Sitges (Spain). Poster presentation: Synthesis and Characterization of Conjugated Polymers containing 4,4'-diaryl-2,2'-bipyrroles
- **8a Trobada de Joves Investigadors dels Països Catalans**, 27 – 29 de Novembre del 2013, Andorra la Vella (Andorra). Presentación oral: Síntesi i caracterització de polímers conjugats que contenen 4,4'-diaril-2,2'-bipirroles.
- **PHARMAProcess: Saló internacional para el servicio de la farmacéutica**, 29 – 30 Noviembre, Barcelona (España). Asistente al congreso.



Universitat Ramon Llull

Esta Tesis Doctoral ha sido defendida el día ____ de _____ de 2001 en el
Centro _____

de la Universitat Ramon Llull

delante del Tribunal formado por los Doctores abajo firmantes, habiendo obtenido la
calificación:

Presidente/a

Vocal

Vocal

Vocal

Secretario/aria

Doctorando/a
